# ANNALEN
DER
# PHYSIK

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH
F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF,
G. u. E. WIEDEMANN, P. DRUDE

VIERTE FOLGE

BAND 74
DER GANZEN REIHE 379. BAND

KURATORIUM:
M. PLANCK, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
HERAUSGEGEBEN VON

**W. WIEN UND M. PLANCK**

MIT DREI TAFELN

1924

LEIPZIG · VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

5 B.5
OBERLIN
COLLEGE

Ann Pd.
935.
575

WITHDRAWN
from
OBERLIN COLLEGE
LIBRARY
256331

# Inhalt.

## Vierte Folge. Band 74.

---

### Neuntes Heft.

Seite
1. **M. Born** und **W. Heisenberg.** Zur Quantentheorie der Molekeln . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1
2. **Walter Hofmeier.** Über Messungen der Eigenschwingung einlagiger Spulen . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 32
3. **Karl Lauch.** Die optischen Konstanten chemisch reiner, undurchsichtiger durch Kathodenzerstäubung hergestellter Metallschichten . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 55
4. **Helge Stolt.** Die Rotation des elektrischen Lichtbogens bei Atmosphärendruck . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 80
5. **A. H. Bucherer.** Berichtigung zur Arbeit „Die Rolle des Standorts in der Relativitätstheorie“ . . . . . . . . . . . . 104

*Ausgegeben im April 1924.*

### Zehntes Heft.

1. **Hans Schiller.** Über die elektromotorischen Eigenschaften der Gläser . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 105
2. **Rudolf Tomaschek.** Über Aberration und Absolutbewegung 136
3. **Richard Vieweg.** Über Kontaktpotentialdifferenzen zwischen im Vakuum geglühten Metallen . . . . . . . . . . . . 146
4. **K. Försterling.** Über die Reflexion und Brechung elektrischer Wellen am geschichteten Medium . . . . . . . . . . . . 171
5. **K. Försterling.** Hautwirkung in Röhren . . . . . . . . 176
6. **Max Wien.** Bemerkung zu der vorstehenden Abhandlung von Hrn. **Försterling** „Über die Hautwirkung in Röhren“ . . . . 186

*Ausgegeben im Mai 1924.*

### Elftes Heft.

Seite

1. **Erich Kretschmann.** Metallische Leitfähigkeit, Rayleighsches Strahlungsgesetz und Geschwindigkeitsverteilung der Leitungselektronen . . . . . . . . . . . . . . . . . 189
2. **G. Borelius.** Die Tammannschen Resistenzgrenzen und die Atomverteilung der metallischen Mischkristalle . . . . . . . 216
3. **Richard Gans.** Die molekulare Rauhigkeit einer ebenen Quecksilberoberfläche . . . . . . . . . . . . . . . . . 231
4. **M. v. Laue und Nikhilranjan Sen.** Die de Sittersche Welt . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 252
5. **Bilfried Quarder.** Über Lichtbrechung in Gasen im Spektralbereich von 5782 bis 2442 Å.-E. . . . . . . . . . . . . 255
6. **Clemens Schaefer.** Das Verhalten Hertzscher Gitter. (Bemerkungen zu einer Abhandlung des Herrn R. Gans.) . . . 275

*Ausgegeben im Mai 1924.*

### Zwölftes Heft.

1. **Max Trautz und Konrad Hebbel.** Die Messung der spezifischen Wärme $C_v$ von Gasen mittels der Differentialmethode. II. Mitteilung . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 285
2. **Kurt Leistner.** Über stehende Lichtwellen in großer Entfernung von reflektierenden Flächen . . . . . . . . . . . 325
3. **Margarete Weiler.** Über Sicht- und Sehweiten in schwach getrübten Medien. Experimenteller Beitrag zur Lösung des Problems von der Form des blauen Himmels . . . . . . . 347
4. **Ferdinand Schmidt.** Zur Kenntnis der Absorptionskantenserien der Phosphore . . . . . . . . . . . . . . . . . 362

*Ausgegeben im Juni 1924.*

### Dreizehntes Heft.

1. **P. Lenard mit R. v. Dallwitz-Wegener u. E. Zachmann.** Über Oberflächenspannungsmessung, besonders nach der Abreißmethode, und über die Oberflächenspannung des Wassers . . 381
2. **Erich Kretschmann.** Grundlagen einer Theorie der Supraleitfähigkeit . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 405
3. **L. S. Ornstein.** Anisotropie der flüssigen Kristalle bezüglich ihrer Dielektrizitätskonstanten und ihrer elektrischen Leitfähigkeit. Beitrag zur Theorie der flüssigen Kristalle. . . . . . 445
4. **Otto Halpern.** Berichtigung der Notiz: „Über die Verwendung von selektiv durchlässigen Spiegeln in der Strahlungstheorie“ . 458
5. **A. Rubinowicz.** Bemerkungen zur Arbeit von F. Kottler „Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen“ . . . . 459

*Ausgegeben im Juni 1924.*

### Vierzehntes Heft.

Seite
1. **Ernst Zachmann.** Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit metalldampfhaltiger Flammen mit Einführung einwandfreier Feldmessungen . . . . . . . . . . . . . . . . 461
2. **Kornel Lanczos.** Flächenhafte Verteilung der Materie in der Einsteinschen Gravitationstheorie . . . . . . . . . 518
3. **Karl F. Lindman.** Über eine von einem asymmetrisch-tetraedrischen und von einem spiralförmigen Molekülmodell erzeugte Drehung der Polarisationsebene der elektromagnetischen Wellen 541
4. **E. Gehrcke und E. Lau.** Die Intensitätsverteilung der Komponenten von $H_\alpha$ . . . . . . . . . . . . . . . . . 574

*Ausgegeben im Juli 1924.*

### Fünfzehntes Heft.

1. **Werner Heisenberg.** Über Stabilität und Turbulenz von Flüssigkeitsströmen . . . . . . . . . . . . . . . . . 577
2. **George Jaffé.** Über die Ungültigkeit des Gleichverteilungssatzes bei Oszillatoren und Rotatoren . . . . . . . . . . 628
3. **B. Walter.** Beugungsfransen an Spaltaufnahmen mit Röntgenstrahlen. (Hierzu Tafel I und II) . . . . . . . . . . . 661

*Ausgegeben im Juli 1924.*

### Sechzehntes Heft.

1. **Walther Gerlach und Otto Stern.** Über die Richtungsquantelung im Magnetfeld. (Hierzu Tafel III) . . . . . . 673
2. **K. Leistner und W. Möbius.** Der Nachweis stehender Lichtwellen als Vorlesungsversuch . . . . . . . . . . . . . . 700
3. **Kurt Oelkers.** Versuche über den Beginn der Glimmentladung in Wasserstoff und Luft . . . . . . . . . . . 708
4. **Alfred Ramspeck.** Anomalien der accidentellen Doppelbrechung beim Zelluloid . . . . . . . . . . . . . . . . 722
5. **E. v. Angerer und G. Joos.** Die Absorptionsspektren der Elemente der Eisengruppe . . . . . . . . . . . . . . 743
6. **G. Borelius.** Bemerkungen zu einer Arbeit von W. Heraeus über die Abhängigkeit der thermoelektrischen Kraft des Eisens von seiner Struktur . . . . . . . . . . . . . . . . 757

*Ausgegeben im August 1924.*

## Nachweis zu den Figurentafeln.

| | |
|---|---|
| Tafel I. | B. Walter. |
| „ II. | B. Walter. |
| „ III. | W. Gerlach u. O. Stern. |

1924. № 9.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 74.

# 1. *Zur Quantentheorie der Molekeln;*

### *von M. Born und W. Heisenberg.*

## Einleitung.

In der Anwendung der Quantentheorie auf die Molekeln kann man folgende Entwicklungsstufen unterscheiden: Das erste Stadium[1]) ersetzt die zweiatomige Molekel durch das Hantelmodell, das als einfacher „Rotator" behandelt wird. Mehratomige Molekeln werden in entsprechender Weise als starre „Kreisel" angesehen.[2]) Dieser Standpunkt erlaubt es, die einfachsten Gesetze der Bandenspektren und der spezifischen Wärme mehratomiger Gase zu erklären. Das nächste Stadium[1]) läßt die Annahme starrer Verbindungen zwischen den Atomen fallen und berücksichtigt die Kernschwingungen, zunächst als harmonische Schwingungen; dabei ergeben sich nach Sponer[3]) und Kratzer[4]) Zusammenhänge zwischen den einzelnen Banden eines Bandensystems. Im dritten Stadium[5]) wird die Wechselwirkung zwischen Rotation und Kernschwingung in Rechnung gezogen; zugleich muß beachtet werden, daß die Schwingungen nicht streng harmonisch sind. Hierdurch erklären sich die feineren Gesetze der Linienabstände einer Bande und der Aufeinanderfolge der Banden. Bei diesen Untersuchungen werden wesentlich nur Kernbewegungen behandelt, während von den Elektronen, die um die Kerne herumlaufen und sie zusammenhalten, kaum die Rede ist; die Quantensprünge der Elektronenbahnen werden formal berücksichtigt, indem die Energie der Elektronen additiv hinzugefügt wird und die Konstanten der Energie der Kernbewegung (Trägheitsmomente, Schwingungszahlen) als theoretisch nicht bestimmbare Funktionen der Elektronenquantenzahlen betrachtet werden. Das vierte Stadium der Theorie[1]) zieht wenigstens eine Eigenschaft der Elektronenbewegung heran, nämlich die Existenz eines Drehimpulses der Elektronen von gleicher Größenordnung, wie der Drehimpuls der Kerndrehung; **Kratzer**, **Pauli** und **Kramers** haben gezeigt, daß hierdurch die Kreiselbewegung wesentlich beeinflußt wird, und **Kratzer** hat versucht, die bei manchen Banden auftretenden Dublettlinien durch die Wirkung des Elektronenimpulses zu erklären.

---

[1]) K. Schwarzschild, Berl. Akad. Ber. 1916. S. 548; N. Bjerrum, Nernst-Festschrift 1912. S. 90.

[2]) T. Heurlinger, Phys. Zeitschr. 20. S. 188. 1919; Zeitschr. f. Phys. 1. S. 82. 1920; W. Lenz, Verh. d. Deutsch. phys. Ges. 21. S. 632. 1919.

[3]) H. Sponer, Diss. Göttingen 1920; Jahrb. d. Phil. Fak. 1921. S. 153.

[4]) A. Kratzer, Zeitschr. f. Phys. 3. S. 289. 1920. 16. S. 353. 1923; Phys. Zeitschr. 22. S. 552. 1921; Ann. d. Phys. 67. S. 127. 1922; 71. S. 72. 1913; Sitzber. Bayr. Ak. 1922. S. 107; Naturw. 11. S. 577. 1913.

[5]) A. Kratzer, a. a. O.; ferner M. Born u. E. Hückel, Phys. Zeitschr. 24. S. 1. 1923.

Das fünfte und letzte Stadium der Theorie macht mit der Auffassung der Molekel als eines Gebäudes von Kernen und Elektronen Ernst. Für zweiatomige Molekeln hat **Kratzer** in seinen letzten Arbeiten diesen Standpunkt eingenommen. Wir wollen im folgenden versuchen, ganz allgemein die Aufgabe zu lösen: Wie bewegt sich eine Molekel als mechanisches System von Kernen und Elektronen, und wieweit gibt die gewöhnliche Bandentheorie von dieser Bewegung Rechenschaft?

Wir werden als Hauptmerkmal der Molekel die Tatsache betrachten, daß die Kernmasse sehr groß gegen die Elektronenmasse ist. Dann werden wir unter der von der Quantentheorie geforderten Annahme, daß alle Impulse und Drehimpulse von gleicher Größenordnung sind, den Nachweis führen, daß die oben aufgezählten Stadien der Bandentheorie im großen und ganzen der natürlichen Reihenfolge der sukzessiven Näherungen entsprechen, auf die man bei Entwicklung der Energie nach Potenzen der Quadratwurzel aus dem Verhältnis Elektronenmasse zu Kernmasse geführt wird. Als mathematisches Hilfsmittel verwenden wir dabei die Störungstheorie[2]); doch

---

1) A. **Kratzer**, a. a. O.; ferner H. A. **Kramers**, Zeitschr. f. Phys. 13. S. 343. 1923; H. A. **Kramers** u. W. **Pauli** jun., Zeitschr. f. Phys. 13. S. 351. 1923.

2) Vgl. P. **Epstein**, Zeitschr. f. Phys. 8. S. 211. 305. 1922; 9. S. 92. 1922; M. **Born** u. W. **Pauli**, Zeitschr. f. Phys. 10. S. 137. 1922; M. **Born** u. W. **Heisenberg**, Zeitschr. f. Phys. 14. S. 44. 1923; L. **Nordheim**, Zeitschr. f. Phys. 17. S. 316. 1923; 21. S. 242. 1924.

ist der vorliegende Fall dadurch ausgezeichnet, daß das übliche Verfahren zur Bestimmung der säkularen Störungen versagt, weil der Mittelwert der Störungsfunktion 1. Ordnung identisch verschwindet. Wir schicken daher der eigentlichen Molekeltheorie (Kap. II) eine Untersuchung über die in Betracht kommenden Sätze der Störungstheorie voraus (Kap. I).

## Kapitel I. Hilfssätze der Störungstheorie.

Das ungestörte System sei bedingt periodisch und in Strenge durch Separation der Variabeln integriert. Dabei sollen von den $f$-Freiheitsgraden $f - s$ entartet sein; $s$ heißt nach **Bohr** der Periodizitätsgrad des Systems. Wir setzen fest,

daß die Indices $k, l, \dots$ von $1$ bis $f$,
$\alpha, \beta, \gamma, \dots$ „ $1$ „ $s$,
$\varrho, \sigma, \tau, \dots$ „ $s+1, \dots f$

laufen sollen.

Man kann es immer so einrichten, daß die **Hamiltonsche** Funktion des ungestörten Systems nur von den Wirkungsvariabeln $j_\alpha^0$ ($\alpha = 1, 2, \dots s$) abhängt:

$$H_0 = H_0(j_1^0, \dots j_s^0). \tag{1}$$

Dann sind die Freiheitsgrade $s+1$, $s+2$, $\dots f$ entartet, d. h. die Winkelvariabeln $w_\varrho^0$ ($\varrho = s+1, \dots f$) des ungestörten Systems sind konstant.

Die Störungsfunktion sei nach einem Parameter $\lambda$ entwickelbar; die gesamte **Hamiltonsche** Funktion sei:

$$H = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \dots \tag{2}$$

Hier hängen $H_1$, $H_2$, $\dots$ von allen Variabeln $j_k^0$, $w_k^0$ ($k = 1, \dots f$) ab.

Das gewöhnliche Verfahren der Störungstheorie besteht nun darin, daß man zunächst die Entartung der $j_\varrho^0$, $w_\varrho^0$ beseitigt durch die Berechnung der säkularen Störungen aus der Differentialgleichung

$$\overline{H}_1 = \mathsf{E}_1;$$

dabei bedeutet der Strich Mittelbildung über die $w_1^0, w_2^0, \dots w_s^0$.

Wir wollen nun aber annehmen, daß dieser Mittelwert identisch in $j_\varrho^0$, $w_\varrho^0$ verschwindet:

$$\overline{H}_1 = \mathsf{E}_1 = 0. \tag{3}$$

Damit ist die gewöhnliche Methode zur Bestimmung der säkularen Störungen hinfällig und es entsteht die Aufgabe, für diesen Fall das Bewegungsproblem zu lösen.

Es liegt nahe, die säkularen Bewegungen der $j_\varrho^0$, $w_\varrho^0$ jetzt mit Hilfe von $\overline{H_2}$ zu bestimmen; doch geht das nicht ohne weiteres, weil ja $H_1$ nicht identisch in $w_\alpha^0$, $j_\alpha^0$ verschwindet und in den folgenden Näherungen immer wieder vorkommt. Es ist dann keineswegs erlaubt, die mit Hilfe von $\overline{H_2}$ bestimmten, zu $j_\varrho^0$, $w_\varrho^0$ gehörigen transformierten Winkel- und Wirkungsvariabeln $j_\varrho$, $w_\varrho$ nachträglich in $H_1$ einzuführen und damit weiter zu rechnen.

Der erste Schritt wird vielmehr darin bestehen, daß man $H_1$ gänzlich fortschafft.

Hierzu dient eine kanonische Substitution

$$(w_k^0\, j_k^0) \rightarrow (w_k\, j_k) \qquad (k = 1, 2, \ldots f)$$

mit der erzeugenden Funktion:

$$F = \sum_k w_k^0\, j_k + \lambda F_1 (w_1^0, w_2^0, \ldots j_1, j_2, \ldots). \tag{4}$$

Sie wird also durch die Gleichungen

$$\left\{\begin{array}{ll} \text{a)} & w_k = \dfrac{\partial F}{\partial j_k} = w_k^0 + \lambda \dfrac{\partial F_1}{\partial j_k}, \\[2ex] \text{b)} & j_k^0 = \dfrac{\partial F}{\partial w_k^0} = j_k + \lambda \dfrac{\partial F_1}{\partial w_k^0} \end{array}\right. \tag{4}$$

vermittelt.

Wir ersetzen zunächst unter Beibehaltung von $w_k^0$ in jedem Gliede von $H$ (2) die $j_k^0$ durch die $j_k$ nach (4b); dann ordnen wir wieder nach Potenzen von $\lambda$ und erhalten:

$$H = H_0^* + \lambda H_1^* + \lambda^2 H_2^* + \ldots, \quad \text{wo} \tag{5}$$

$$\left\{\begin{array}{ll} \text{a)} & H_0^* = H_0 (j_1, j_2, \ldots j_s), \\[1ex] \text{b)} & H_1^* = \displaystyle\sum_{\alpha=1}^{s} \frac{\partial H_0}{\partial j_\alpha} \frac{\partial F_1}{\partial w_\alpha^0} + H_1, \\[2ex] \text{c)} & H_2^* = \dfrac{1}{2} \displaystyle\sum_{\alpha,\beta=1}^{s} \frac{\partial^2 H_0}{\partial j_\alpha \partial j_\beta} \frac{\partial F_1}{\partial w_\alpha^0} \frac{\partial F_1}{\partial w_\beta^0} + \sum_{k=1}^{f} \frac{\partial H_1}{\partial j_k} \frac{\partial F_1}{\partial w_k^0} + H_2, \\[2ex] \text{d)} & H_3^* = \dfrac{1}{3} \displaystyle\sum_{\alpha,\beta,\gamma=1}^{s} \frac{\partial^3 H_0}{\partial j_\alpha \partial j_\beta \partial j_\gamma} \frac{\partial F_1}{\partial w_\alpha^0} \frac{\partial F_1}{\partial w_\beta^0} \frac{\partial F_1}{\partial w_\gamma^0} \\[2ex] & \qquad + \dfrac{1}{2} \displaystyle\sum_{k,l=1}^{f} \frac{\partial^2 H_1}{\partial j_k \partial j_l} \frac{\partial F_1}{\partial w_k^0} \frac{\partial F_1}{\partial w_l^0} + \sum_{k=1}^{f} \frac{\partial H_2}{\partial j_k} \frac{\partial F_1}{\partial w_k^0} + H_3, \\[1ex] & - - - - - - - - - - . \end{array}\right. \tag{5}$$

Da nun nach der Voraussetzung $\overline{H_1} = 0$ ist, kann man $F_1$ als periodische Funktion der $w_\alpha^0$ (die übrigens noch die $j_\alpha, w_\varrho^0, j_\varrho$ enthält) aus der Differentialgleichung

$$H_1^* = \sum_{\alpha=1}^{s} \frac{\partial H_0}{\partial j_\alpha} \frac{\partial F_1}{\partial w_\alpha^0} + H_1 = 0 \tag{6}$$

bestimmen (wobei eine additive Funktion der $w_\varrho^0, j_\varrho, j_\alpha$ unbestimmt bleibt). Ist das geschehen, so wird

$$H = H_0^* + \lambda^2 H_2^* + \lambda^3 H_3^* + \ldots, \tag{5a}$$

wo $H_2^*, H_3^*, \ldots$ aus (5c, d, ...) eindeutig bestimmte Funktionen der $w_k^0, j_k$ sind.

Da nun diese Variablen nicht kanonisch konjugiert sind, so wird man noch statt der $w_k^0$ die $w_k$ mit Hilfe von (4a) einführen müssen. Löst man diese Gleichungen nach den $w_k^0$ auf, so erhält man leicht folgende Reihe:

$$w_k^0 = w_k - \lambda \frac{\partial F_1}{\partial j_k} + \lambda^2 \sum_l \frac{\partial^2 F_1}{\partial j_k \, \partial w_l} \frac{\partial F_1}{\partial j_l} + \ldots.. \tag{7}$$

Diese muß man in (5a) einsetzen und wieder nach $\lambda$ entwickeln; dann wird:

$$H = \mathsf{H}_0 + \lambda^2 \mathsf{H}_2 + \lambda^3 \mathsf{H}_3 + \ldots., \tag{8}$$

wo

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{a)} & \mathsf{H}_0 = H_0(j_1, j_2, \ldots j_s), \\ \text{b)} & \mathsf{H}_2 = H_2^*(w_1, w_2, \ldots w_f, j_1, j_2, \ldots j_f) \\ \text{c)} & \mathsf{H}_3 = H_3^* - \sum\limits_k \dfrac{\partial H_2^*}{\partial w_k} \dfrac{\partial F_1}{\partial j_k}, \\ \text{d)} & \mathsf{H}_4 = H_4^* - \sum\limits_k \dfrac{\partial H_3^*}{\partial w_k} \dfrac{\partial F_1}{\partial j_k} + \dfrac{1}{2} \sum\limits_{kl} \left\{ \dfrac{\partial^2 H_2^*}{\partial w_k \, \partial w_l} \dfrac{\partial F_1}{\partial j_k} \dfrac{\partial F_1}{\partial j_l} \right. \\ & \qquad \left. + \dfrac{\partial H_2^*}{\partial w_k} \dfrac{\partial^2 F_1}{\partial j_k \, \partial w_l} \dfrac{\partial F_1}{\partial j_l} + \dfrac{\partial H_2^*}{\partial w_l} \dfrac{\partial^2 F_1}{\partial j_l \, \partial w_k} \dfrac{\partial F_1}{\partial j_k} \right\} \\ & \text{— — — — — — — — —} \end{array} \right.$$

In (8) sind alle Koeffizienten $\mathsf{H}_0, \mathsf{H}_2, \mathsf{H}_3, \ldots$ Funktionen der konjugierten Größen $j_1, w_1; j_2, w_2; \ldots j_f, w_f$ ($\mathsf{H}_0$ nur der $j_1, j_2, \ldots j_s$).

Die entarteten Variabeln $w_\varrho, j_\varrho$ ($\varrho = s + 1, \ldots f$) können jetzt nach der Methode der säkularen Störungen mittels

$$\overline{\mathsf{H}_2} = \mathsf{E}_2$$

festgelegt werden, wo der Strich Mittelbildung über die $w_\alpha$ bedeutet. Wir setzen voraus, daß diese Gleichung durch

Separation der Variabeln lösbar ist; dann können wir eine kanonische Transformation

$$(w_\varrho, j_\varrho) \rightarrow (W_\varrho J_\varrho)$$

angeben von der Art, daß die $w_\varrho, j_\varrho$ periodisch sind in den $W_\varrho$ (mit der Periode 1) und daß $\overline{\mathsf{H}_2}$ in eine Funktion der $J_\varrho$ übergeht (die natürlich auch die $j_\alpha$ enthält):

$$\overline{\mathsf{H}_2} = \mathsf{E}_2(j_1, \ldots j_s, J_{s+1}, \ldots J_f). \tag{9}$$

Im folgenden soll Mittelbildung über die $w_\alpha$ durch *einen* Strich, Mittelbildung über die $w_\alpha$ und $W_\varrho$ durch *zwei* Striche angedeutet werden.

Wir denken uns jetzt in $\mathsf{H}_2, \mathsf{H}_3, \ldots$ überall die $W_\varrho, J_\varrho$ statt der $w_\varrho, j_\varrho$ eingeführt.

Sodann bilden wir eine kanonische Substitution

$$(j_\alpha w_\alpha J_\varrho W_\varrho) \rightarrow (j_\alpha^* w_\alpha^* J_\varrho^* W_\varrho^*)$$

mittels der erzeugenden Funktion

$$\left\{\begin{aligned} F = \sum_{\alpha=1}^{s} j_\alpha^* w_\alpha + \sum_{\varrho=s+1}^{f} J_\varrho^* W_\varrho + \lambda F_1(j_\alpha^*, w_\alpha, J_\varrho^*, W_\varrho) \\ + \lambda^2 F_2(j_\alpha^*, w_\alpha, J_\varrho^*, W_\varrho) + \cdots, \end{aligned}\right. \tag{10}$$

also:

$$j_\alpha = \frac{\partial F}{\partial w_\alpha}, \quad w_\alpha^* = \frac{\partial F}{\partial j_\alpha^*}; \qquad J_\varrho = \frac{\partial F}{\partial W_\varrho}, \quad W_\varrho^* = \frac{\partial F}{\partial J_\varrho^*}. \tag{10a}$$

Dann erhält man folgende Reihe von Näherungsgleichungen:

$$\sum_\alpha \frac{\partial \mathsf{H}_0}{\partial j_\alpha^*} \frac{\partial F_1}{\partial w_\alpha} = 0, \tag{11a}$$

daraus $F_1 = G_1(W_\varrho, J_\varrho^*, j_\alpha^*)$, wo $G_1$ eine zunächst willkürliche Funktion der angegebenen Argumente bedeutet; weiter:

$$(11)\left\{\begin{aligned} &\text{b)}\quad \sum_\alpha \frac{\partial \mathsf{H}_0}{\partial j_\alpha^*} \frac{\partial F_2}{\partial w_\alpha} + \mathsf{H}_2 = \mathsf{E}_2, \\ &\text{c)}\quad \sum_\alpha \frac{\partial \mathsf{H}_0}{\partial j_\alpha^*} \frac{\partial F_3}{\partial w_\alpha} + \sum_\varrho \frac{\partial \mathsf{H}_2}{\partial J_\varrho^*} \frac{\partial F_1}{\partial W_\varrho} + \mathsf{H}_3 = \mathsf{E}_3, \\ &\text{d)}\quad \sum_\alpha \frac{\partial \mathsf{H}_0}{\partial j_\alpha^*} \frac{\partial F_4}{\partial w_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial^2 \mathsf{H}_0}{\partial j_\alpha^* \partial j_\beta^*} \frac{\partial F_2}{\partial w_\alpha} \frac{\partial F_2}{\partial w_\beta} + \sum_\alpha \frac{\partial \mathsf{H}_2}{\partial j_\alpha^*} \frac{\partial F_2}{\partial w_\alpha} \\ &\qquad + \sum_\varrho \frac{\partial \mathsf{H}_2}{\partial J_\varrho^*} \frac{\partial F_2}{\partial W_\varrho} + \frac{1}{2} \sum_{\varrho\sigma} \frac{\partial \mathsf{H}_2}{\partial J_\varrho^* \partial J_\sigma^*} \frac{\partial F_1}{\partial W_\varrho} \frac{\partial F_1}{\partial W_\sigma} \\ &\qquad + \sum_\varrho \frac{\partial \mathsf{H}_3}{\partial J_\varrho^*} \frac{\partial F_1}{\partial W_\varrho} + \mathsf{H}_4 = \mathsf{E}_4, \\ &— — — — — — — — — — \end{aligned}\right.$$

Die Mittelung von (11b) über die $w_a$ führt auf (9) zurück. Daher läßt sich (11b) integrieren und liefert

$$F_2 = F_2^0(w_a, j_a^*; W_\varrho, J_\varrho^*) + G_2(W_\varrho, J_o^*, j_a^*), \tag{12b}$$

wo $F_2^0$ eine bestimmte, in $w_a$, $W_\varrho$ periodische Funktion, $G_2$ wieder eine willkürliche Funktion ist.

Mittelung von (11c) über die $w_a$ gibt die Gleichung

$$\sum_\varrho \frac{\partial \mathsf{E}_2}{\partial J_\varrho^*} \frac{\partial G_1}{\partial W_\varrho} + \overline{\mathsf{H}}_3 = \mathsf{E}_3 \tag{13a}$$

zur Bestimmung von $G_1$. Durch Mittelung über die $W_\varrho$ folgt zunächst

$$\overline{\overline{\mathsf{H}}}_3 = \mathsf{E}_3; \tag{13b}$$

jetzt läßt sich die Gleichung (13a) integrieren, wodurch $G_1$ festgelegt ist. Nunmehr läßt sich auch (11c) integrieren und liefert

$$F_3 = F_3^0(w_a, j_a^*, W_\varrho, J_\varrho^*) + G_3(W_\varrho, J_\varrho^*, j_a^*); \tag{12c}$$

wo $F_3^0$ bestimmt, $G_3$ willkürlich ist.

Mittelung von (11d) über die $w_a$ gibt die Gleichung

$$\sum_\varrho \frac{\partial \mathsf{E}_2}{\partial J_\varrho^*} \frac{\partial G_2}{\partial W_\varrho} + \overline{\Phi}_4 = \mathsf{E}_4, \tag{13b}$$

wo zur Abkürzung

$$\left\{\begin{aligned} \overline{\Phi}_4 = \tfrac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial^2 \mathsf{H}_0}{\partial j_\alpha^* \partial j_\beta^*} \overline{\frac{\partial F_2^0}{\partial w_\alpha} \frac{\partial F_2^0}{\partial w_\beta}} + \tfrac{1}{2} \sum_{\varrho,\sigma} \frac{\partial^2 \mathsf{E}_2}{\partial J_\varrho^* \partial J_\sigma^*} \frac{\partial G_1}{\partial W_\varrho} \frac{\partial G_1}{\partial W_\sigma} \\ + \sum_\varrho \frac{\partial \overline{\mathsf{H}}_3}{\partial J_\varrho^*} \frac{\partial G_1}{\partial W_\varrho} + \overline{\mathsf{H}}_4 \end{aligned}\right. \tag{14}$$

gesetzt ist. Somit wird

$$\overline{\overline{\Phi}}_4 = \mathsf{E}_4 \tag{15}$$

und $F_4$ bekommt die Form

$$F_4 = F_4^0(w_a, j_a^*; W_\varrho, J_\varrho^*) + G_4(W_\varrho, J_\varrho^*, j_a^*),$$

wo $F_4^0$ bestimmt, $G_4$ willkürlich ist.

In derselben Weise läßt sich offenbar das Verfahren beliebig fortsetzen. $G_3$ wird durch die fünfte, $G_4$ durch die sechste Näherung festgelegt, usf.

Für die Energie erhält man eine Reihe der Form:

$$H = \mathsf{E} = \mathsf{E}_0 + \lambda^2 \mathsf{E}_2 + \lambda^3 \mathsf{E}_3 + \dots,$$

wo $\mathsf{E}_0 = H_0$ von $j_1^*, \dots j_s^*$, $\mathsf{E}_2, \mathsf{E}_3, \dots$ von $j_1^*, \dots j_s^*$, $J_{s+1}^*, \dots J_f^*$ abhängen.

Das Verfahren versagt, wenn der Mittelwert $\overline{\mathsf{H}}_2$ identisch in $w_\varrho, j_\varrho$ ($\varrho = s + 1, \dots f$) verschwindet. Dann muß man das ganze Verfahren noch einmal wiederholen: Zunächst muß $\mathsf{H}_2$ durch eine geeignete kanonische Transformation gänzlich aus der Reihe (8) beseitigt werden, so daß diese die Form

$$H = \mathsf{H}_0 + \lambda^3 \mathsf{H}_3 + \lambda^4 \mathsf{H}_4 + \dots$$

annimmt; sodann mache man eine zu der oben gebrauchten (10) ganz analoge Entwicklung der kanonischen Transformation und gelangt so zu einer Entwicklung der Energie von der Form

$$H = \mathsf{E} = \mathsf{E}_0 + \lambda^3 \mathsf{E}_3 + \dots,$$

ausgenommen den Fall, daß auch $\overline{\mathsf{H}}_3$ wieder verschwindet. Dann muß das Verfahren nochmals wiederholt werden usw.

## Kapitel II. **Mechanik der Molekeln.**

### § 1. Bezeichnungen und Definitionen.

Eine Molekel ist ein aus Kernen und Elektronen bestehendes Massensystem, das durch die elektrostatischen Kräfte zwischen diesen zusammengehalten wird.

Die Massen $M_k$ der Kerne sind groß gegen die der Elektronen; wir setzen $M_k = \frac{1}{\lambda^2} m_k$, wo $\lambda$ ein Parameter von der Größenordnung $\sqrt{\mu / M_0}$ ist, unter $\mu$ die Masse des Elektrons, unter $M_0$ die des Wasserstoffkerns verstanden. Dann sind die $m_k$ von derselben Größenordnung wie $\mu$.

Die Aufgabe, die im folgenden behandelt wird, besteht darin, alle aus dieser Größenordnungsbeziehung folgenden Eigenschaften der Molekel abzuleiten.

Wir bezeichnen alle auf die Elektronen bezüglichen Größen mit kleinen Buchstaben, die auf die Kerne bezüglichen mit großen, also:

| | Elektronen | Kerne |
|---|---|---|
| Anzahl . . . | $n$ | $N$ |
| Masse . . . | $\mu$ | $M_\varrho = m_\varrho / \lambda^2$ |
| Ortsvektor . . | $\mathfrak{r}_\alpha$ | $\mathfrak{R}_\varrho$ |
| Geschwindigkeit | $\mathfrak{u}_\alpha = \dot{\mathfrak{r}}_\alpha$ | $\mathfrak{U}_\varrho = \dot{\mathfrak{R}}_\varrho$. |

Ferner treffen wir über die *Bezeichnung der Indizes* ein für allemal die Festsetzung, daß für

| Elektronen | Kerne |
|---|---|
| $\alpha, \beta, \gamma \ldots$ | $\varrho, \sigma, \tau, \ldots$ |

gebraucht werden soll.

Da eine Molekel in einem stationären Zustande ein stabiles Gebilde sein soll, muß es gewisse, miteinander starr verbundene Punkte $\mathfrak{R}_\varrho^0$ geben, von denen die Kerne sich während der Bewegung der Molekel niemals weit entfernen. Wir werden daher in Analogie zur Theorie des Oszillators (2atomige Molekel) für die Bewegungen der Kerne den Ansatz

$$\mathfrak{R}_\varrho = \mathfrak{R}_\varrho^0 + \lambda \mathfrak{R}_\varrho^{(1)} \tag{1}$$

machen, wobei die $\mathfrak{R}_\varrho^{(1)}$ von derselben Größenordnung wie die $\mathfrak{R}_\varrho^0$ sein sollen.

Wir setzen im folgenden stets voraus, daß die Punkte $\mathfrak{R}_\varrho^0$ nicht sämtlich auf einer Geraden liegen; damit schließen wir insbesondere den Fall zweiatomiger Molekeln von der Betrachtung aus. Die Behandlung des wichtigen Sonderfalls geradliniger Molekeln soll einer besonderen Mitteilung vorbehalten bleiben. Die zu untersuchenden Bewegungen schränken wir weiter durch die Forderung ein, daß sämtliche Impulse und Impulsmomente von gleicher Größenordnung, und zwar proportional der nullten Potenz von $\lambda$, sein sollen. Dies ist notwendig, um die Quantentheorie anwenden zu können, nach der diese Größen bis auf Zahlenfaktoren gleich der Planckschen Konstanten $h$ gesetzt werden.

Wir führen nun ein mit den Punkten $\mathfrak{R}_\varrho^0$ fest verbundenes Koordinatensystem $\Sigma$ ein, und bezeichnen für

| | Elektronen | Kerne |
|---|---|---|
| Koordinaten . . . . . . . | $x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha$ | $X_\varrho, Y_\varrho, Z_\varrho$ |
| Geschwindigkeitskomponenten | $\mathfrak{u}_{\alpha x} = \dot{x}_\alpha, \ldots$ | $\mathfrak{U}_{\varrho x} = \dot{X}_\varrho, \ldots$ |

Dieses System $\Sigma$ wird sich im allgemeinen im Raume bewegen.

Daneben gebrauchen wir ein im Raume festes Koordinatensystem $\overline{\Sigma}$ und kennzeichnen alle auf dieses bezogenen Größen durch Überstreichen. Die gegenseitige Lage der beiden Systeme $\Sigma$, $\overline{\Sigma}$ läßt sich durch sechs Parameter beschreiben. Drei davon sind die Koordinaten des Nullpunkts von $\Sigma$ bezüglich $\overline{\Sigma}$; die Translationsgeschwindigkeit von $\Sigma$ gegen $\overline{\Sigma}$ werde mit $\mathfrak{v}$ bezeichnet. Die drei anderen Parameter bestimmen die Orientierung (z. B. die Eulerschen Winkel); ohne uns auf eine bestimmte Wahl festzulegen, bezeichnen wir sie mit $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$. Der Vektor der instantanen Winkelgeschwindigkeit von $\Sigma$ gegen $\overline{\Sigma}$ sei $\mathfrak{d}$. Seine Komponenten bezüglich $\Sigma$ sind lineare Funktionen der Ableitungen der $\varphi_k$ nach der Zeit[1]):

$$\mathfrak{d}_x = \sum_{k=1}^{3} a_{xk}\,\dot{\varphi}_k\,. \tag{2a}$$

Die Auflösung dieser Gleichungen sei

$$\dot{\varphi}_k = \sum_x b_{kx}\,\mathfrak{d}_x\,. \tag{2b}$$

Die relativen Geschwindigkeiten der Elektronen und der Kerne bezüglich $\Sigma$, $\mathfrak{u}_\alpha$ und $\mathfrak{U}_\varrho$, hängen mit den absoluten Geschwindigkeiten $\bar{\mathfrak{u}}_\alpha$, $\overline{\mathfrak{U}}_\varrho$ so zusammen:

$$\left\{\begin{array}{ll} \text{a)} & \mathfrak{u}_\alpha = \mathfrak{u}_\alpha + \mathfrak{v} + [\mathfrak{d}\,\mathfrak{r}_\alpha]\,, \\ \text{b)} & \overline{\mathfrak{U}}_\varrho = \mathfrak{U}_\varrho + \mathfrak{v} + [\mathfrak{d}\,\mathfrak{R}_\varrho]\,. \end{array}\right. \tag{3}$$

Die kinetische Energie der Elektronen ist

$$T^{(E)} = \frac{\mu}{2}\sum_\alpha \bar{\mathfrak{u}}_\alpha^{\,2} \tag{4a}$$

und die der Kerne

$$T^{(K)} = \tfrac{1}{2}\sum_\varrho M_\varrho\,\overline{\mathfrak{U}}_\varrho^{\,2} = \frac{1}{\lambda^2}\,\tfrac{1}{2}\sum_\varrho m_\varrho\,\overline{\mathfrak{U}}_\varrho^{\,2}\,. \tag{4b}$$

Die potentielle Energie ist

$$U = \frac{e^2}{2}\left\{\sum_{\alpha\beta}{}' \frac{1}{|\mathfrak{r}_\alpha - \mathfrak{r}_\beta|} + \sum_{\varrho\sigma}{}' \frac{Z_\varrho Z_\sigma}{|\mathfrak{R}_\varrho - \mathfrak{R}_\sigma|} - 2\sum_{\alpha\varrho} \frac{Z_\varrho}{|\mathfrak{r}_\alpha - \mathfrak{R}_\varrho|}\right\}, \tag{5}$$

wo $Z_\varrho$ die Ordnungszahl des $\varrho$ten Kernes ist.

### § 2. Überzählige Koordinaten und Nebenbedingungen.

Da sich nach unseren Annahmen die Kerne nur wenig aus den starr verbundenen Lagen $\mathfrak{R}_\varrho^0$ entfernen, liegt es nahe, die sechs Bestimmungsstücke dieses starren Körpers neben den relativen Koordinaten der Kerne und Elektronen als gleichberechtigte Unbekannte einzuführen; dann muß man natürlich sechs Nebenbedingungen aufstellen, damit die Anzahl der Freiheitsgrade gewahrt bleibt. Diese Nebenbedingungen wird man so wählen, daß das bewegte Koordinatensystem $\Sigma$ mit den darin ruhenden Punkten $\mathfrak{R}_\varrho{}^0$ sich der wirklichen Kernbewegung möglichst gut anschmiegt.

---

[1] Wir gebrauchen hier und im folgenden die Zeichen $x$, $y$, $z$ auch als Indizes, die die drei Koordinatenrichtungen durchlaufen; so schreiben wir z. B. div $\mathfrak{A} = \sum_x \mathfrak{A}_x$ usw. Vgl. M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes (Leipzig 1923).

Die relativen Lagen der Punkte $\mathfrak{R}_\varrho{}^0$ sind zunächst als willkürlich, aber fest gewählt zu denken; nachträglich wird sich dann zeigen, daß es nur eine endliche Anzahl von Lagen gibt, bei denen die Kernbewegung den Charakter kleiner Schwingungen um diese Lagen hat, wie es unser Ansatz (1) fordert. Die Orientierung des Koordinatensystems $\Sigma$ gegen die $\mathfrak{R}_\varrho{}^0$ ist zunächst ebenfalls willkürlich; es ist bequem, sie so zu wählen, daß der Nullpunkt in den Schwerpunkt und die Koordinatenachsen in die Hauptträgheitsachsen der in $\mathfrak{R}_\varrho{}^0$ ruhend gedachten Kerne fallen. Dann gilt:

$$(6)\begin{cases} \text{a)} \quad \sum\limits_\varrho m_\varrho \mathfrak{R}_\varrho{}^0 = 0, \\ \text{b)} \sum\limits_\varrho m_\varrho Y_\varrho{}^0 Z_\varrho{}^0 = 0, \quad \sum\limits_\varrho m_\varrho Z_\varrho{}^0 X_\varrho{}^0 = 0, \quad \sum\limits_\varrho m_\varrho X_\varrho{}^0 Y_\varrho{}^0 = 0. \end{cases}$$

Nachdem so das Koordinatensystem $\Sigma$ gegen die $\mathfrak{R}_\varrho{}^0$ festgelegt ist, kann man die genannten sechs Nebenbedingungen wählen, die seine Bewegung an die der Kerne anschließen. Die Wahl der Bedingungen ist natürlich bis zu einem gewissen Grade willkürlich und wird nur durch die Frage der Zweckmäßigkeit bestimmt. Wir haben gefunden, daß folgende Wahl der Nebenbedingungen vorteilhaft ist:

$$(7)\begin{cases} \text{a)} \quad \sum\limits_\varrho m_\varrho \mathfrak{R}_o{}^{(1)} = 0, \\ \text{b)} \quad \sum\limits_\varrho m_\varrho [\mathfrak{R}_\varrho{}^0 \mathfrak{R}_\varrho{}^{(1)}] = 0. \end{cases}$$

Die erste bedeutet offenbar, daß der Schwerpunkt dauernd im Nullpunkt von $\Sigma$ bleiben soll. Die Bedeutung der zweiten Bedingung erhellt, wenn man sie nach der Zeit differenziert; nach (1) ist $\mathfrak{U}_\varrho = \lambda\, \dot{\mathfrak{R}}_\varrho{}^{(1)}$, und man hat daher:

$$(8)\begin{cases} \text{a)} \quad \sum\limits_\varrho m_\varrho \mathfrak{U}_\varrho = 0, \\ \text{b)} \quad \sum\limits_\varrho m_\varrho [\mathfrak{R}_\varrho{}^0 \mathfrak{U}_\varrho] = 0. \end{cases}$$

Die linke Seite der zweiten Gleichung ist das Impulsmoment der Kerne relativ zu $\Sigma$ in den Lagen $\mathfrak{R}_\varrho^0$; wir fordern also das Verschwinden des Drehmoments der Kerne, wenn sie mit irgendwelchen Geschwindigkeiten die Ruhelagen $\mathfrak{R}_\varrho^0$ passieren.[1])

Man hat nun die Wahl, ob man die Nebenbedingungen im der ursprünglichen Form (7) oder der differenzierten Form (8) bei der Aufstellung der Bewegungsgleichungen benützen will. Es scheint vorteilhaft, die letztere Form (8) zu wählen, weil sich dann die Hamilton-Jacobische Integrationsmethode in besonders einfacher Weise anwenden läßt, wie wir sogleich sehen werden.

Die Lagrangesche Funktion (Integrand des Hamiltonschen Prinzips) bei fehlenden Nebenbedingungen würde lauten:

$$L = T^{(E)} + T^{(K)} - U. \tag{9}$$

Hierzu hat man nun die mit Multiplikatoren versehenen Nebenbedingungen hinzuzufügen; wir können diese sechs Multiplikatoren als Komponenten zweier Vektoren auffassen, die wir mit $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$ bezeichnen. Dann ist die erweiterte Lagrangesche Funktion:

$$L^* = L + \mathfrak{A} \sum_\varrho m_\varrho \mathfrak{U}_\varrho + \mathfrak{B} \sum_\varrho m_\varrho [\mathfrak{R}_\varrho^0 \mathfrak{U}_\varrho]. \tag{10}$$

Hier kann man nunmehr als gleichberechtigte, voneinander unabhängige Unbekannte die Koordinaten der Elektronen und Kerne, die sechs Bestimmungsstücke des Koordinatensystems $\Sigma$ und die sechs Komponenten von $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$ ansehen.

## § 3. Impulse und Hamiltonsche Funktion.

Wir bilden jetzt die zu den soeben aufgezählten Variabeln gehörigen Impulse; indem man (3), (4a), (4b) berücksichtigt, erhält man:

---

1) Es liegt nahe, statt (8b) das Verschwinden des relativen Impulsmoments in jedem Augenblick zu fordern:

$$\sum_\varrho m_\varrho [\mathfrak{R}_\varrho \mathfrak{U}_\varrho] = 0.$$

Diese Bedingung ist aber nicht linear in den Verrückungen und ihren zeitlichen Ableitungen; aus diesem Grunde erweist sie sich später als unbequem.

$$
(11)\quad \begin{cases}
\text{a)}\ \mathfrak{p}_{ax} = \dfrac{\partial L^*}{\partial \mathfrak{u}_{ax}} = \mu\,\bar{\mathfrak{u}}_{ax}\,, \\
\text{b)}\ \mathfrak{P}_{\varrho x} = \dfrac{\partial L^*}{\partial \mathfrak{U}_{\varrho x}} = m_\varrho \left(\dfrac{1}{\lambda^2}\,\bar{\mathfrak{U}}_{\varrho x} + \mathfrak{A}_x + [\mathfrak{B}\,\mathfrak{R}_\varrho^0]_x\right), \\
\text{c)}\ \mathfrak{B}_x = \dfrac{\partial L^*}{\partial \mathfrak{v}_x} = \mu \sum\limits_a \bar{\mathfrak{u}}_{ax} + \dfrac{1}{\lambda^2} \sum\limits_\varrho m_\varrho\,\bar{\mathfrak{U}}_{\varrho x}\,, \\
\text{d)}\ \Phi_k = \dfrac{\partial L^*}{\partial \dot{\varphi}_k} = \sum\limits_x \dfrac{\partial L^*}{\partial \mathfrak{b}_x}\,a_{xk} = \sum\limits_x a_{xk}\,\mathfrak{D}_x\,, \\
\qquad \text{wo} \\
\text{e)}\ \mathfrak{D}_x = \dfrac{\partial L^*}{\partial \mathfrak{b}_x} = \mu \sum\limits_a [\mathfrak{r}_a\,\bar{\mathfrak{u}}_a]_x + \dfrac{1}{\lambda^2} \sum\limits_\varrho m_\varrho [\mathfrak{R}_\varrho, \bar{\mathfrak{U}}_\varrho]_x\,.
\end{cases}
$$

$\mathfrak{B}$ ist offenbar der gesamte Impuls, $\mathfrak{D}$ der gesamte Drehimpuls der Molekel. Die Hamiltonsche Funktion ist folgendermaßen definiert:

$$
(12)\quad H = \sum_a (\mathfrak{u}_a\,\mathfrak{p}_a) + \sum_\varrho (\mathfrak{U}_\varrho\,\mathfrak{P}_\varrho) + (\mathfrak{v}\,\mathfrak{B}) + \sum_{k=1}^{3} \dot{\varphi}_k\,\Phi_k - L^*\,.
$$

Da nun die von den Nebenbedingungen herrührenden Glieder von $L^*$ linear in den $\mathfrak{U}_\varrho$ sind, fallen sie aus $H$ heraus und man erhält einfach:

$$
(12\text{a})\qquad H = T^{(E)} + T^{(K)} + U\,.
$$

Die Hamiltonsche Funktion ist also mit der Energie identisch; dieser vorteilhafte Umstand beruht darauf, daß wir die Nebenbedingungen in der differenzierten Form (8) und nicht in der ursprünglichen Form (7) benutzt haben.

Wir berechnen nun aus (11a) und (11b) $\bar{\mathfrak{u}}_a$ und $\bar{\mathfrak{U}}_\varrho$ und setzen die gefundenen Werte in (11c) und (11e) ein; dann erhalten wir mit Rücksicht auf (6a) und (7a):

$$
(13)\quad \begin{cases}
\text{a)}\ \mathfrak{B} = \mathfrak{p} + \mathfrak{P} - m\,\mathfrak{A}\,, \\
\text{b)}\ \mathfrak{D} = \mathfrak{g} + \mathfrak{G} - \sum\limits_\varrho m_\varrho\,[\mathfrak{R}_\varrho[\mathfrak{B}\,\mathfrak{R}_\varrho^0]]\,.
\end{cases}
$$

Dabei bedeuten

$$
(14)\qquad \mathfrak{p} = \sum_a \mathfrak{p}_a\,, \qquad \mathfrak{g} = \sum_a [\mathfrak{r}_a\,\mathfrak{p}_a]
$$

den Impuls und Drehimpuls der Elektronen,

$$
(15)\qquad \mathfrak{P} = \sum_\varrho \mathfrak{P}_\varrho\,, \qquad \mathfrak{G} = \sum_\varrho [\mathfrak{R}_\varrho\,\mathfrak{P}_\varrho]
$$

den Impuls und Drehimpuls der Kerne; wegen der Nebenbedingungen ist nicht einfach $\mathfrak{B} = \mathfrak{p} + \mathfrak{P}$ und $\mathfrak{D} = \mathfrak{g} + \mathfrak{G}$, sondern es treten Zusatzglieder auf, die die Multiplikatoren $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$ enthalten. Mit Hilfe dieser Gleichungen (13) kann man nun $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ aus dem Problem eliminieren. Die erste liefert

$$m\,\mathfrak{A} = \mathfrak{p} + \mathfrak{P} - \mathfrak{B}\,. \tag{16}$$

Die Lösung der zweiten nach $\mathfrak{B}$ läßt sich durch Entwicklung in eine Potenzreihe von $\lambda$ gewinnen. Wir schreiben (13b):

$$\left\{\begin{aligned} &\sum_\varrho m_\varrho\,[\mathfrak{R}_\varrho{}^0[\mathfrak{B}\,\mathfrak{R}_\varrho{}^0]] + \lambda \sum_\varrho m_\varrho\,[\mathfrak{R}_\varrho{}^{(1)}[\mathfrak{B}\,\mathfrak{R}_\varrho{}^0]] \\ &\qquad\qquad = \mathfrak{g} + \mathfrak{G}^0 + \lambda\,\mathfrak{G}^{(1)} - \mathfrak{D}, \end{aligned}\right. \tag{17}$$

wo

$$\mathfrak{G}^0 = \sum_\varrho [\mathfrak{R}_\varrho{}^0\,\mathfrak{P}_\varrho], \qquad \mathfrak{G}^{(1)} = \sum_\varrho [\mathfrak{R}_\varrho{}^{(1)}\,\mathfrak{P}_\varrho] \tag{18}$$

gesetzt ist.

Die Summen linker Hand haben eine einfache Bedeutung; sie stehen nämlich mit den Trägheits- und Deviationsmomenten der Kerne

$$\left\{\begin{aligned} A_{xx} &= \quad \sum_\varrho m_\varrho (Y_\varrho{}^2 + Z_\varrho{}^2), \;\ldots \\ A_{yz} &= -\sum_\varrho m_\varrho\, Y_\varrho Z_\varrho, \;\ldots \end{aligned}\right. \tag{19}$$

im Zusammenhang. Setzt man hierin (1) ein, so erhält man

$$\left\{\begin{aligned} A_{xx} &= A^0_{xx} + \lambda\, A^{(1)}_{xx} + \lambda^2 A^{(2)}_{xx}, \;\ldots \\ A_{yz} &= A^0_{yz} + \lambda\, A^{(1)}_{yz} + \lambda^2 A^{(2)}_{yz}, \;\ldots, \end{aligned}\right. \tag{20}$$

wo mit Rücksicht auf (6b), (7b):

$$\left\{\begin{aligned} &A^0_{xx} = A^0_x = \sum_\varrho m_\varrho\,(Y_\varrho^{02} + Z_\varrho^{02}), \;\ldots \\ &A^0_{yz} = 0, \end{aligned}\right. \tag{21}$$

$$\left\{\begin{aligned} A^{(1)}_{xx} &= \quad 2\sum_\varrho m_\varrho\,(Y_\varrho{}^0\, Y_\varrho{}^{(1)} + Z_\varrho{}^0\, Z_\varrho{}^{(1)}), \;\ldots \\ A^{(1)}_{yz} &= -\,2\sum_\varrho m_\varrho\, Y_\varrho{}^0\, Z_\varrho{}^{(1)} = -\,2\sum_\varrho m_\varrho\, Y_\varrho{}^{(1)}\, Z_\varrho{}^0, \;\ldots \end{aligned}\right. \tag{22}$$

$$\left\{\begin{aligned} A^{(2)}_{xx} &= \sum_\varrho m_\varrho\,(Y_\varrho^{(1)2} + Z_\varrho^{(1)2}), \;\ldots \\ A^{(2)}_{yz} &= -\sum_\varrho m_\varrho\, Y_\varrho^{(1)}\, Z_\varrho^{(1)}, \;\ldots \end{aligned}\right. \tag{23}$$

Wegen unserer Annahme, daß die Punkte $\mathfrak{R}_\varrho{}^0$ nicht sämtlich auf einer Geraden liegen, sind die Hauptträgheitsmomente nullter Näherung $A^0_x$, $A^0_y$, $A^0_z$ sicher von Null verschieden.

Man sieht nun leicht, daß die Gleichung (17) folgendermaßen geschrieben werden kann:

$$(24)\qquad A_x^0\mathfrak{B}_x + \lambda\,\tfrac{1}{2}\sum_y A_{xy}^{(1)}\mathfrak{B}_y = \mathfrak{g}_x + \mathfrak{G}_x^0 - \mathfrak{D}_x + \lambda\,\mathfrak{G}_x^{(1)}.$$

Wir setzen die Lösung an in der Form:

$$(25)\qquad \mathfrak{B} = \mathfrak{B}^0 + \lambda\,\mathfrak{B}^{(1)} + \lambda^2\,\mathfrak{B}^{(2)} + \dots\,;$$

dann erhält man:

$$(26)\quad\left\{\begin{aligned}
&\text{a)}\ \mathfrak{B}_x^0 = \frac{1}{A_x^0}(\mathfrak{g}_x + \mathfrak{G}_x^0 - \mathfrak{D}_x),\\
&\text{b)}\ \mathfrak{B}_x^{(1)} = \frac{1}{A_x^0}\Big(\mathfrak{G}_x^{(1)} - \tfrac{1}{2}\sum_y A_{xy}^{(1)}\,\mathfrak{B}_y^0\Big),\\
&\text{c)}\ \mathfrak{B}_x^{(2)} = -\frac{1}{2A_x^0}\sum_y A_{xy}^{(1)}\,\mathfrak{B}_y^{(1)}\\
&\qquad\quad = -\frac{1}{2A_x^0}\Big(\sum_y \frac{A_{xy}^{(1)}}{A_y^0}\mathfrak{G}_y^{(1)} - \tfrac{1}{2}\sum_{yz}\frac{A_{xy}^{(1)}A_{yz}^{(1)}}{A_y^0}\mathfrak{B}_z^0\Big)\\
&\quad - - - - - - - - - - - - - - -
\end{aligned}\right.$$

Wir führen jetzt die Impulse in die kinetische Energie ein. Es wird nach (4a), (4b) und (11):

$$(27)\quad\left\{\begin{aligned}
&\text{a)}\ T^{(E)} = \frac{1}{2\mu}\sum_a \mathfrak{p}_a^2,\\
&\text{b)}\ T^{(K)} = \lambda^2\Big\{\tfrac{1}{2}\sum_\varrho \frac{1}{m_\varrho}\mathfrak{P}_\varrho^2 + \tfrac{1}{2}m\,\mathfrak{A}^2 + \tfrac{1}{2}\sum_x A_x^0\,\mathfrak{B}_x^2\\
&\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad - \mathfrak{A}\,\mathfrak{P} - \mathfrak{B}\,\mathfrak{G}^0\Big\}.
\end{aligned}\right.$$

Hier werden für $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$ die Werte (16), (25) eingesetzt:

$$(27\,\text{c})\quad\left\{\begin{aligned}
T^{(K)} = \lambda^2\Big\{&\tfrac{1}{2}\sum_\varrho\frac{1}{m_\varrho}\mathfrak{P}_\varrho^2 + \frac{1}{2m}\big((\mathfrak{B} - \mathfrak{p})^2 - \mathfrak{P}^2\big)\\
&+ \tfrac{1}{2}\sum_x\frac{1}{A_x^0}\big((\mathfrak{D}_x - \mathfrak{g}_x)^2 - \mathfrak{G}_x^{0\,2}\big)\Big\}\\
- \lambda^3\Big\{&\sum_x\frac{1}{A_x^0}\mathfrak{G}_x^{(1)}(\mathfrak{D}_x - \mathfrak{g}_x)\\
&+ \tfrac{1}{2}\sum_{xy}\frac{A_{xy}^{(1)}}{A_x^0A_y^0}(\mathfrak{D}_x - \mathfrak{g}_x)(\mathfrak{D}_y - \mathfrak{g}_y - \mathfrak{G}_y^0)\Big\}\\
+ \lambda^4\Big\{&\tfrac{1}{2}\sum_x\frac{1}{A_x^0}\mathfrak{G}_x^{(1)\,2} + \sum_{xy}\frac{A_{xy}^{(1)}}{A_x^0A_y^0}\mathfrak{G}_x^{(1)}(\mathfrak{D}_y - \mathfrak{g}_y - \tfrac{1}{2}\mathfrak{G}_y^0)\\
&+ \tfrac{3}{8}\sum_{xyz}\frac{A_{xz}^{(1)}A_{zy}^{(1)}}{A_x^0A_y^0A_z^0}(\mathfrak{D}_x - \mathfrak{g}_x - \mathfrak{G}_x^0)(\mathfrak{D}_y - \mathfrak{g}_y - \tfrac{1}{2}\mathfrak{G}_y^0)\Big\}\\
&\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + \dots
\end{aligned}\right.$$

Wir entwickeln auch die potentielle Energie nach $\lambda$:

$$U = U_0 + \lambda U_1 + \lambda^2 U_2 + \dots \tag{28}$$

Hier ist $U_0$ die Energie der Elektronen bei ruhenden Kernen, und es gilt ferner:

$$\left\{\begin{aligned} &\text{a)}\quad U_1 = \sum_\varrho \sum_x \left(\frac{\partial U}{\partial X_\varrho}\right)_0 X_\varrho^{(1)}, \\ &\text{b)}\quad U_2 = \tfrac{1}{2} \sum_{\varrho\sigma} \sum_{xy} \left(\frac{\partial U}{\partial X_\varrho \, \partial Y_\sigma}\right)_0 X_\varrho^{(1)} Y_\sigma^{(1)}, \\ &\quad - - - - - - - - - - \end{aligned}\right. \tag{28}$$

Die gesamte Energie (Hamiltonsche Funktion) wird daher:

$$H = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \dots, \tag{29}$$

wo:

$$\left\{\begin{aligned} &\text{a)}\quad H_0 = \frac{1}{2\mu} \sum_\alpha \mathfrak{p}_\alpha^2 + U_0, \\ &\text{b)}\quad H_1 = U_1, \\ &\text{c)}\quad H_2 = \tfrac{1}{2} \sum_\varrho \frac{1}{m_\varrho} \mathfrak{P}_\varrho^2 + \frac{1}{2m}\left[(\mathfrak{B} - \mathfrak{p})^2 - \mathfrak{P}^2\right] \\ &\qquad\qquad + \tfrac{1}{2} \sum_x \frac{1}{A_x^0}\left[(\mathfrak{D}_x - \mathfrak{g}_x)^2 - \mathfrak{G}_x^{0\,2}\right] + U_2, \\ &\text{d)}\quad H_3 = - \sum_x \frac{1}{A_x^0} \mathfrak{G}_x^{(1)} (\mathfrak{D}_x - \mathfrak{g}_x) \\ &\qquad\qquad - \tfrac{1}{2} \sum_{xy} \frac{A_{xy}^{(1)}}{A_x^0 A_y^0} (\mathfrak{D}_x - \mathfrak{g}_x)(\mathfrak{D}_y - \mathfrak{g}_y - \mathfrak{G}_y^0) + U_3, \\ &\text{e)}\quad H_4 = \tfrac{1}{2} \sum_x \frac{1}{A_x^0} \mathfrak{G}_x^{(1)\,2} + \sum_{xy} \frac{A_{xy}^{(1)}}{A_x^0 A_y^0} \mathfrak{G}_x^{(1)} (\mathfrak{D}_y - \mathfrak{g}_y - \tfrac{1}{3}\mathfrak{G}_y^0) \\ &\qquad\qquad + \tfrac{3}{8} \sum_{xyz} \frac{A_{xz}^{(1)} A_{zy}^{(1)}}{A_x^0 A_y^0 A_z^0} (\mathfrak{D}_x - \mathfrak{g}_x - \mathfrak{G}_x^0)(\mathfrak{D}_y - \mathfrak{g}_y - \tfrac{1}{3}\mathfrak{G}_y^0) + U_4, \\ &\quad - - - - - - - - - - - - - - - \end{aligned}\right. \tag{29}$$

Hierin kann man noch

$$\mathfrak{B} = 0$$

setzen, indem man von einer Translation der ganzen Molekel absieht. Der gesamte Drehimpuls $\mathfrak{D}$ ist ein im Raume (d. h. bezüglich $\Sigma$, nicht bezüglich $\Sigma$) fester Vektor.

Auf diese Funktion $H$ kann man nun die Hamilton-Jacobische Methode anwenden. Dabei sind als konjugierte Variabelnpaare anzusehen:

$$(x_\alpha, \mathfrak{p}_{\alpha x}), \ldots (\lambda X_\varrho^{(1)}, \mathfrak{P}_{\varrho x}), \ldots (\varphi_k, \Phi_k),$$

wobei $\Phi_k$ nach (11d) mit $\mathfrak{D}$ zusammenhängt.

## § 4. Elektronenbewegung bei ruhenden Kernen und Kerngleichgewicht.

Da $H$ nach Potenzen von $\lambda$ entwickelt vorliegt, wird man die Methoden der Störungstheorie anwenden. Dabei muß man voraussetzen, daß das ungestörte Problem mit der Hamiltonschen Gleichung

$$H_0 = \frac{1}{2\mu} \sum_\alpha \mathfrak{p}_\alpha^2 + U_0 = \mathsf{E}_0$$

lösbar ist. Hier ist $U_0$ eine Funktion der zunächst willkürlich gewählten Koordinaten der Kerne $X_\varrho^0$, $Y_\varrho^0$, $Z_\varrho^0$ und der Elektronenkoordinaten $x_\alpha$, $y_\alpha$, $z_\alpha$. Es handelt sich also um das Problem, die Elektronenbewegung bei willkürlich gewählten Kernlagen $\mathfrak{R}_k^0$ zu bestimmen. Wir nehmen an, daß diese Aufgabe gelöst sei (wie es z. B. für das positive Wasserstoff-Molekel-Ion $H_2^+$ von Pauli[1]) und Niessen[2]) ausgeführt ist); es sei also $H_0$ für beliebige $X_\varrho^0, \ldots$ als Funktion gewisser Wirkungsintegrale $j_1, j_2, \ldots j_s$ gefunden:

$$H_0 = \mathsf{E}_0 (j_1, j_2, \ldots j_s;\quad X_\varrho^0, Y_\varrho^0, Z_\varrho^0). \tag{30}$$

Unter den $j_1, j_2, \ldots$ wird das Impulsmoment der Elektronen, d. h. der Betrag des Vektors

$$\mathfrak{g} = \sum_\alpha [\mathfrak{r}_\alpha \, \mathfrak{p}_\alpha]$$

im allgemeinen *nicht* vorkommen; denn der Impulssatz gilt nur für frei drehbare Systeme, während hier die Kerne festgehalten sind.

Die zu den $j_1, j_2, \ldots$ konjugierten Winkelvariabeln seien $w_1, w_2, \ldots$; wir denken uns diese Variabeln $w_\alpha$, $j_\alpha$ in alle Glieder der Störungsfunktion statt der Koordinaten und Impulse der Elektronen eingeführt.

---

1) W. Pauli jun., Ann. d. Phys. 68. S. 177. 1922.

2) F. F. Niessen, Zur Quantentheorie des Wasserstoffmolekülions. Diss. Utrecht 1922.

Die Funktion $H_0$ enthält die Impulse $\mathfrak{P}_{\varrho x}, \dots \Phi_k$ nicht; sie ist also bezüglich der Koordinaten $X_\varrho^{(1)}, \dots \varphi_k$ entartet. Diese werden säkulare Störungen erleiden, und man wird versuchen, ob man diese aus der Hamiltonschen Gleichung

$$\overline{H}_1 = \overline{U}_1 = \mathsf{E}_1 \tag{31}$$

bestimmen kann, wo der Strich Mittelbildung über $w_1, w_2, \dots$ bedeutet; wir werden sogleich sehen, daß dies nicht möglich ist. $\overline{U}_1$ ist nämlich eine lineare Funktion der $X_\varrho^{(1)}, \dots,$ deren Koeffizienten Funktionen der $j_1, j_2, \dots$ und der $X_\varrho^0, \dots$ sind. Damit nun unser Ansatz, daß das System der Kerne kleine Schwingungen um die Lagen $\mathfrak{R}_\varrho^0$ machen soll, durchführbar ist, müssen wir erreichen, daß im Ausdruck der Energie $\mathsf{E}$ als Funktion der Verrückungen $X_\varrho^{(1)}, \dots$ keine linearen Glieder auftreten. Wir müssen daher die Kernlagen so wählen, daß

$$\overline{\left(\frac{\partial U}{\partial X_\varrho}\right)}_0 = 0; \quad \overline{\left(\frac{\partial U}{\partial Y_\varrho}\right)}_0 = 0; \quad \overline{\left(\frac{\partial U}{\partial Z_\varrho}\right)}_0 = 0. \tag{32}$$

Dies sind die bekannten Gleichgewichtsbedingungen für die Kerne, wie sie z. B. Pauli und Niessen (a. a. O.) beim $H_2^+$-Modell angewendet haben. Die Differentiation nach den $X_\varrho$ in $(\partial U/\partial X_\varrho)_0$ ist dabei, entsprechend der Ableitung von (32), bei konstant gehaltenem $x_a, y_a, z_a, \mathfrak{p}_{ax} \dots$ zu verstehen. Pauli beweist (a. a. O.) auch den Satz, daß

$$\overline{\left(\frac{\partial U}{\partial X_\varrho}\right)}_{x, \mathfrak{p}_x} = \left(\frac{\partial H_0(j_k, X_\varrho, Y_\varrho, Z_\varrho)}{\partial X_\varrho}\right)_{j_a} \tag{32a}$$

— — — — — — —

(Hierin ist durch die Indizes $x$, $\mathfrak{p}_x$ bzw, $j_a$ angedeutet, welche Größen bei der Differation nach $X_\varrho$ konstant zu halten sind.) Der Beweis beruht wesentlich auf den Grundlagen des Adiabatensatzes. Es ist nämlich

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X_\varrho}\right)_{x, \mathfrak{p}_x} = \left(\frac{\partial H_0}{\partial X_\varrho}\right)_{x, \mathfrak{p}_x} = \left(\frac{\partial H_0}{\partial X_\varrho}\right)_{j_a} + \sum_a \frac{\partial H_0}{\partial j_a} \cdot \left(\frac{\partial j_a}{\partial X_\varrho}\right)_{x, \mathfrak{p}_x}. \tag{33}$$

Die Größe $\partial j_a/\partial X_\varrho$ ist periodisch in den $w_a$; es gilt[1])

$$\frac{\partial j_a}{\partial X_\varrho} = -\frac{\partial}{\partial w_a} \frac{\partial S^*}{\partial X_\varrho}, \tag{33a}$$

---

[1]) Vgl. z. B. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. 3. Aufl. S. 719.

wo $S^* = S - \sum_a j_a w_a$ und $S$ die Wirkungsfunktion des (ungestörten) Problems ist. Der zeitliche Mittelwert von $\partial j_a / \partial X_\varrho$ ist also Null, womit (32a) bewiesen ist.

Die Kernkoordinaten sind aus (32) als Funktionen der Elektronenintegrale $j_1, j_2, \ldots$ zu bestimmen. Im allgemeinen wird es zu jeder Elektronenkonfiguration mehrere Lösungen von (32) geben; brauchbar sind schließlich nur solche, die stabilem Gleichgewicht entsprechen, d. h. für die die Fortsetzung des Näherungsverfahrens nur reelle Eigenschwingungen der Kerne ergibt.

Wir schließen, wie oben gesagt, überdies alle solchen Gleichgewichtslagen aus, bei denen die Kerne auf einer Geraden liegen, da dieser Fall eine gesonderte Behandlung erfordert.

Wegen (32) wird nun identisch in den $X_\varrho^{(1)}, \ldots$:

$$\overline{H}_1 = \overline{U}_1 = \mathsf{E}_1 = 0\,. \tag{31a}$$

Wir haben daher den besonderen Fall der Störungstheorie vor uns, bei dem die säkularen Bewegungen der entarteten Variabeln nicht aus dem Mittelwert der Störungsfunktion 1. Ordnung bestimmt werden können, weil dieser Mittelwert identisch verschwindet. Das Verfahren, welches dann einzuschlagen ist, haben wir im Kap. I auseinandergesetzt; wir benutzen hier die dort erhaltenen Resultate.

In unserem Falle besteht noch die besondere Vereinfachung, daß die Impulse $\mathfrak{P}_{\varrho\varkappa}, \ldots$ der entarteten Variabeln in $H_1$ gar nicht vorkommen. Wir schaffen zunächst $H_1$ ganz aus der Störungsfunktion heraus mit Hilfe der kanonischen Transformation, Kap. I (4), deren erzeugende Funktion der Gleichung Kap. I (6) genügt; diese lautet hier

$$\sum_a \frac{\partial H_0}{\partial j_a} \frac{\partial F_1}{\partial w_a} + \sum_\varrho \sum_\varkappa \left(\frac{\partial U}{\partial X_\varrho}\right)_0 X_\varrho^{(1)} = 0\,, \tag{34}$$

und ihre Lösung hat die Form:

$$F_1 = \sum_\varrho \sum_\varkappa \mathfrak{F}_{\varrho\varkappa} X_\varrho^{(1)} - \sum_\varrho (\mathfrak{F}_\varrho \mathfrak{R}_\varrho^{(1)})\,. \tag{35}$$

Die hierdurch definierten Vektoren $\mathfrak{F}_\varrho$ erfüllen die Bedingungen

$$\sum_\varrho \mathfrak{F}_\varrho = 0\,, \qquad \sum_\varrho [\mathfrak{R}_\varrho^0 \mathfrak{F}_\varrho] = 0\,. \tag{35a}$$

Setzt man nämlich in

$$U_1 = \sum_{\varrho} \sum_{x} \left(\frac{\partial U}{\partial X_{\varrho}}\right)_0 X_{\varrho}^{(1)}$$

für die Verrückungen $\mathfrak{R}_{\varrho}^{(1)}$ eine Translation oder infinitesimale Rotation

$$\mathfrak{R}_{\varrho}^{(1)} = \mathfrak{A}\,, \quad \text{bzw.} \quad \mathfrak{R}_{\varrho}^{(1)} = [\mathfrak{b}\,\mathfrak{R}_{\varrho}^{0}]\,,$$

wobei man die $j_a$, $w_a$ ungeändert läßt, so muß $U_1$ verschwinden; dann folgt aus (34), daß auch $F_1$ für diese Verrückungen der Kerne identisch in den $X_{\varrho}^{(1)}, \ldots$ gleich Null sein muß, und daraus ergibt sich die Behauptung.

Die Funktion (35) entspricht der in Kap. I (4) ebenso bezeichneten; durch die kanonische Transformation, Kap. I (4a, b), werden die $w_a$, $j_a$, $X_{\varrho}^{(1)}$, $\mathfrak{P}_{\varrho x}, \ldots$ in neue Größen transformiert, die wir der Einfachheit halber mit denselben Buchstaben bezeichnen wollen. Da $F_1$ die $\mathfrak{P}_{\varrho x}$ gar nicht enthält und in den $X_{\varrho}^{(1)}, \ldots$ linear ist, so gehen bei der Transformation die $X_{\varrho}^{(1)}, \ldots$ in sich über und die $\mathfrak{P}_{\varrho x}, \ldots$ vermehren sich um $-\lambda\,\mathfrak{J}_{\varrho x}, \ldots$. Wegen (35a) bleiben dabei

$$\mathfrak{P} = \sum_{\varrho} \mathfrak{P}_{\varrho} \quad \text{und} \quad \mathfrak{G}^0 = \sum_{\varrho} [\mathfrak{R}_{\varrho}^{0}\,\mathfrak{P}_{\varrho}] \quad \text{ungeändert,} \tag{36}$$

und

$$\mathfrak{G}^{(1)} = \sum_{\varrho} [\mathfrak{R}_{\varrho}^{(1)}\,\mathfrak{P}_{\varrho}] \quad \text{geht über in} \quad \mathfrak{G}^{(1)} - \lambda\,\mathfrak{D}^{(1)}\,, \tag{36a}$$

wo

$$\mathfrak{D}^{(1)} = \sum_{\varrho} [\mathfrak{R}_{\varrho}^{(1)}\,\mathfrak{J}_{\varrho}] \tag{36b}$$

gesetzt ist.

Nun können wir die in Kap. I (5), (8) mitgeteilten Formeln zur Umrechnung von $H$ in die neuen Variabeln benutzen. Wir begnügen uns damit, das Resultat der etwas langwierigen Rechnung mitzuteilen: es lautet:

$$H = \mathsf{H}_0 + \lambda^2 \mathsf{H}_2 + \lambda^3 \mathsf{H}_3 + \lambda^4 \mathsf{H}_4 + \ldots\,, \tag{37}$$

wo

$$
(37)\left\{\begin{aligned}
&\text{a)}\quad \mathsf{H}_0 = H_0\,,\\
&\text{b)}\quad \mathsf{H}_2 = \tfrac{1}{2}\sum_{\varrho}\frac{1}{m_\varrho}\mathfrak{P}_\varrho^{\,2} + \frac{1}{2m}(\mathfrak{p}^2 - \mathfrak{P}^2)\\
&\qquad + \tfrac{1}{2}\sum_{x}\frac{1}{A_x^0}\left[(\mathfrak{D}_x - \mathfrak{g}_x)^2 - \mathfrak{G}_x^{0\,2}\right] + \tfrac{1}{2}\sum_{\varrho\sigma}\sum_{xy}\left[2^{xy}_{\varrho\sigma}\right]X_\varrho^{(1)}Y_\sigma^{(1)}\,,\\
&\text{c)}\quad \mathsf{H}_3 = \sum_{\varrho}\sum_{x}\left[3^{x}_{\varrho}\right]\mathfrak{P}_{\varrho x} + \sum_{\varrho}\sum_{x}X_\varrho^{(1)}\Big\{\left[\left[3^{x}_{\varrho}\right]\right] + \sum_{y}\left[3^{xy}_{\varrho}\right]\mathfrak{D}_y\\
&\qquad + \sum_{yz}\left[3^{xyz}_{\varrho}\right]\mathfrak{D}_y\mathfrak{D}_z + \sum_{\sigma}\sum_{y}\left[3^{xy}_{\varrho\sigma}\right]\mathfrak{P}_{\sigma y} + \sum_{\sigma}\sum_{yz}\left[3^{xyz}_{\varrho\sigma}\right]\mathfrak{D}_y\mathfrak{P}_{\varrho z}\Big\}\\
&\qquad\qquad + \sum_{\varrho\sigma\tau}\sum_{xyz}\left[3^{xyz}_{\varrho\sigma\tau}\right]X_\varrho^{(1)}Y_\sigma^{(1)}Z_\tau^{(1)}\,,\\
&\text{d)}\quad \mathsf{H}_4 = [4] + \sum_{\varrho}\sum_{x}X_\varrho^{(1)}\Big\{\left[4^{x}_{\varrho}\right] + \sum_{y}\left[4^{xy}_{\varrho}\right]\mathfrak{D}_y\\
&\qquad + \sum_{y}\sum_{\sigma}\left[4^{xy}_{\varrho\sigma}\right]\mathfrak{P}_{\sigma y}\Big\} + \sum_{\varrho\sigma}\sum_{xy}X_\varrho^{(1)}Y_\sigma^{(1)}\Big\{\left[\left[4^{xy}_{\varrho\sigma}\right]\right]\\
&\qquad + \sum_{z}\left[4^{xyz}_{\varrho\sigma}\right]\mathfrak{D}_z + \sum_{\bar{x}\bar{y}}\left[4^{x\bar{x}y\bar{y}}_{\varrho\sigma}\right]\mathfrak{D}_{\bar{x}}\mathfrak{D}_{\bar{y}}\\
&\qquad + \sum_{z}\sum_{\tau}\left[4^{xyz}_{\varrho\sigma\tau}\right]\mathfrak{P}_{\tau z} + \sum_{\tau}\sum_{\bar{x}\bar{y}}\left[4^{x\bar{x}y\bar{y}}_{\varrho\sigma\tau}\right]\mathfrak{D}_{\bar{x}}\mathfrak{P}_{\tau\bar{y}}\\
&\qquad\qquad + \sum_{\bar{\varrho}\bar{\sigma}}\sum_{\bar{x}\bar{y}}\left\|4^{x\bar{x}y\bar{y}}_{\varrho\bar{\varrho}\sigma\bar{\sigma}}\right\|\mathfrak{P}_{\bar{\varrho}\bar{x}}\mathfrak{P}_{\bar{\sigma}\bar{y}}\Big\}\\
&\qquad + \sum_{\varrho\sigma\bar{\varrho}\bar{\sigma}}\sum_{xy\bar{x}\bar{y}}\left[4^{x\bar{x}y\bar{y}}_{\varrho\bar{\varrho}\sigma\bar{\sigma}}\right]X_\varrho^{(1)}\bar{X}_{\bar{\varrho}}Y_\sigma^{(1)}\bar{Y}_{\bar{\sigma}}^{(1)}.
\end{aligned}\right.
$$

Dabei sind die Klammersymbole Größen, die nur von der Bewegung der Elektronen abhängen; ihr Bildungsgesetz ist im allgemeinen so kompliziert, daß es keinen Sinn hat, es mitzuteilen. Nur das erste Klammersymbol (in $\mathsf{H}_2$) wollen wir angeben:

$$
(38)\left\{\begin{aligned}
\left[2^{xy}_{\varrho\sigma}\right] = {} & \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X_\varrho\,\partial Y_\sigma}\right)_0 + \sum_{\alpha\beta}\frac{\partial^2 \mathsf{H}_0}{\partial j_\alpha\,\partial j_\beta}\,\frac{\partial \mathfrak{F}_{\varrho x}}{\partial w_\alpha}\,\frac{\partial \mathfrak{F}_{\sigma y}}{\partial w_\beta}\\
& + 2\sum_{\alpha}\left\{\frac{\partial}{\partial j_\alpha}\left(\frac{\partial U}{\partial X_\varrho}\right)_0\cdot\frac{\partial \mathfrak{F}_{\sigma y}}{\partial w_\alpha} + \frac{\partial}{\partial j_\alpha}\left(\frac{\partial U}{\partial Y_\sigma}\right)_0\cdot\frac{\partial \mathfrak{F}_{\varrho x}}{\partial w_\alpha}\right\}.
\end{aligned}\right.
$$

Wir merken ferner noch an, daß die beiden Glieder von $H_3$, die wir hier

$$
(39\text{a})\qquad \sum_{\varrho}\sum_{x}X_\varrho^{(1)}\left\{\sum_{\sigma}\sum_{y}\left[3^{xy}_{\varrho\sigma}\right]\mathfrak{P}_{y\sigma} + \sum_{\sigma}\sum_{yz}\left[3^{xyz}_{\varrho\sigma}\right]\mathfrak{D}_y\mathfrak{P}_{z\sigma}\right\}
$$

geschrieben haben, aus den in $H_3$ (29d) auftretenden Termen

$$\tag{39b} \frac{1}{2}\sum_{xy}\frac{A_{xy}^{(1)}}{A_x^0 A_y^0}(\mathfrak{D}_x-\mathfrak{g}_x)\,\mathfrak{G}_y^0-\sum_x\frac{1}{A_x^0}\,\mathfrak{G}_x^{(1)}(\mathfrak{D}_x-\mathfrak{g}_x)$$

entstanden sind; hiervon werden wir nachher Gebrauch machen.

## § 5. Kreiselbewegung und Schwingungen der Elektronen als säkulare Störungen.

Man kann jetzt die säkularen Bewegungen der Kerne aus

$$\tag{40} \left\{\begin{aligned} \overline{\mathsf{H}}_2 = \frac{\overline{\mathfrak{p}^2}}{2m}+\frac{1}{2}\sum_x\frac{1}{A_x^0}\left(\overline{\mathfrak{g}_x^2}-\bar{\mathfrak{g}}_x^2\right)+\frac{1}{2}\sum_\varrho\frac{1}{m_\varrho}\mathfrak{P}_\varrho^2-\frac{1}{2m}\mathfrak{P}^2 \\ +\frac{1}{2}\sum_{\varrho\sigma}\sum_{xy}\overline{\left[2_{\varrho\sigma}^{xy}\right]}\,X_\varrho^{(1)}\,Y_\sigma^{(1)} \\ +\frac{1}{2}\sum_x\frac{1}{A_x^0}\left[(\mathfrak{D}_x-\bar{\mathfrak{g}}_x)^2-\mathfrak{G}_x^{0\,2}\right]=\mathsf{E}_2 \end{aligned}\right.$$

bestimmen, wo die Striche Mittelbildung über die Elektronenbewegungen bedeuten.

Diese Hamiltonsche Differentialgleichung läßt sich durch Separation der Variabeln lösen; sie zerfällt nämlich ohne weiteres in zwei Teile, deren erster den Kernschwingungen, deren zweiter den Kreiselbewegungen entspricht.

Wir betrachten zunächst den Anteil der Schwingungen, nämlich die Terme

$$\tag{41} \left\{\begin{aligned} \frac{1}{2}\sum_\varrho\frac{1}{m_\varrho}\mathfrak{P}_\varrho^2+\frac{1}{2}\sum_{\varrho\sigma}\sum_{xy}\overline{\left[2_{\varrho\sigma}^{xy}\right]}\,X_\varrho^{(1)}\,Y_\sigma^{(1)} \\ -\frac{1}{2m}\mathfrak{P}^2-\frac{1}{2}\sum_x\frac{1}{A_x^0}\,\mathfrak{G}_x^{0\,2}=\mathsf{E}_2^{(s)}. \end{aligned}\right.$$

Als quasielastische Kräfte treten hier die Mittelwerte der Klammersymbole $[2_{\varrho\sigma}^{xy}]$ auf. Wir wollen zeigen, daß diese mit den von Pauli und Niessen a. a. O. zur Berechnung der Kernschwingung benutzten Größen

$$\left(\frac{\partial^2 H_0}{\partial X_\varrho\,\partial Y_\sigma}\right)_{j_a}$$

identisch sind.

Zunächst bemerken wir, daß aus (32), (32a), (33), (33a) und (35) folgt

$$\tag{33b} \mathfrak{F}_{\varrho x}=\frac{\partial S^*}{\partial X_\varrho};\quad \frac{\partial\mathfrak{F}_{\varrho x}}{\partial w_a}=-\frac{\partial j_a}{\partial X_\varrho}.$$

Nun ist analog wie in (38)

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X_\varrho \partial Y_\sigma}\right)_{x,\mathfrak{p}_x} = \left(\frac{\partial^2 H_0}{\partial X_\varrho \partial Y_\sigma}\right)_{j_\alpha} + 2\sum_\alpha \left\{\left(\frac{\partial^2 H_0}{\partial X_\varrho \partial j_\alpha}\right)\frac{\partial j_\alpha}{\partial Y_\sigma} + \left(\frac{\partial^2 H_0}{\partial Y_\sigma \partial j_\alpha}\right)\frac{\partial j_\alpha}{\partial X_\varrho}\right\} + \sum_{\alpha,\beta}\frac{\partial^2 H_0}{\partial j_\alpha \partial j_\beta}\frac{\partial j_\alpha}{\partial X_\varrho}\frac{\partial j_\beta}{\partial Y_\sigma} + \sum_\alpha \frac{\partial H_0}{\partial j_\alpha}\frac{\partial^2 j_\alpha}{\partial X_\varrho \partial Y_\sigma}.$$

Hieraus ergibt sich durch Einsetzen von $\partial j_\alpha / \partial X_\varrho$ aus (38b) und $\left(\frac{\partial H}{\partial X_\varrho}\right)_{j_\alpha}$ aus (32a) und durch Mittelbildung (wobei $\overline{\frac{\partial^2 j_\alpha}{\partial X_\varrho \partial Y_\sigma}}$ nach (38a) gleich Null ist),

$$(38a)\quad \left\{\begin{aligned} &\left(\frac{\partial^2 H_0}{\partial X_\varrho \partial Y_\sigma}\right)_{j_\alpha} = \overline{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X_\varrho \partial Y_\sigma}\right)_{x,\mathfrak{p}_x}} + 2\sum_\alpha \left\{\overline{\frac{\partial}{\partial j_\alpha}\left(\frac{\partial U}{\partial X_\varrho}\right)_{x,\mathfrak{p}_x} \cdot \frac{\partial \mathfrak{F}_{\sigma y}}{\partial w_\alpha}}\right. \\ &\quad \left. + \overline{\frac{\partial}{\partial j_\alpha}\left(\frac{\partial U}{\partial Y_\sigma}\right)_{x,\mathfrak{p}_x}\frac{\partial \mathfrak{F}_{\varrho x}}{\partial w_\alpha}}\right\} + \sum_{\alpha,\beta}\overline{\frac{\partial^2 H_0}{\partial j_\alpha \partial j_\beta}\frac{\partial \mathfrak{F}_{\varrho x}}{\partial w_\alpha}\frac{\partial \mathfrak{F}_{\sigma y}}{\partial w_\beta}} = \overline{\left[2^{xy}_{\varrho\sigma}\right]}. \end{aligned}\right.$$

Die quasielastischen Kräfte sind also, wie zu erwarten war, durch die zweiten Differentialquotienten der Energie nach den Kernkoordinaten bei konstant gehaltenen Wirkungsintegralen gegeben.

Die Energiefunktion $E_2^{(e)}$ läßt sich separieren, indem man die Normalkoordinaten einführt. Um diese zu finden, schreiben wir die Schwingungsgleichungen hin:

$$(42)\qquad m\ddot{X}_\varrho^{(1)} + \sum_\sigma \sum_y \overline{\left[2^{xy}_{\varrho\sigma}\right]}\, Y_\sigma^{(1)} = 0,$$

und suchen sie durch den Ansatz

$$X_\varrho^{(1)} \text{ proportional } e^{i\omega t}$$

zu lösen. Dann ergeben sich die linearen Gleichungen:

$$(42a)\qquad \omega^2 m X_\varrho^{(1)} - \sum_\sigma \sum_y \overline{\left[2^{xy}_{\varrho\sigma}\right]}\, Y_\sigma^{(1)} = 0.$$

Damit sie lösbar sind, muß die Determinante verschwinden; das gibt eine Gleichung $3N$ten Grades für $\omega^2$, die $3N$ reelle nicht negative Wurzeln

$$\omega_1^{0\,2},\quad \omega_2^{0\,2},\quad \cdots\quad \omega_{3N}^{0\,2}$$

hat. Von diesen verschwinden im allgemeinen sechs, die den Translationen

$$\mathfrak{R}_\varrho^{(1)} = \mathfrak{A}$$

und den Rotationen (Winkelgeschwindigkeit $\mathfrak{b}$)

$$\mathfrak{R}_\varrho^{(1)} = [\mathfrak{b}\,\mathfrak{R}_\varrho^0]$$

entsprechen; denn bei diesen Bewegungen bleiben die relativen Lagen der Kerne ungeändert, die quasielastischen Kräfte verschwinden also.

Die einzige Ausnahme ist wieder der Fall, daß alle Kernruhelagen $\mathfrak{R}_\varrho^0$ auf derselben geraden Linie sind; dann verschwinden nur fünf Frequenzen, da die Rotation um die Kernverbindungslinie ausfällt. Diesen Fall werden wir besonders behandeln.

Wir numerieren die $\omega_j^0$ so, daß die sechs Nullfrequenzen die letzten sind $(3N-5, \ldots 3N)$.

Schreibt man jede Frequenz so oft, als ihre Vielfachheit beträgt, dann läßt sich zu einer jeden $\omega_\tau^0$ eine Lösung

$$X_\varrho^{(1)} = \mathfrak{A}_{\varrho x}^{(\tau)}, \ldots \text{ (vektoriell } \mathfrak{R}_\varrho^{(1)} = \mathfrak{A}_\varrho^{(\tau)};\ \tau = 1, 2, \ldots 3N)$$

so zuordnen, daß folgende Orthogonalitäts- und Normierungsbedingungen gelten:

$$\sum_\varrho m_\varrho \mathfrak{A}_\varrho^{(\tau)} \mathfrak{A}_\varrho^{(\tau')} = \begin{cases} 0 \text{ für } \tau \neq \tau', \\ 1 \text{ für } \tau = \tau'. \end{cases} \tag{43}$$

Wir hatten oben das Koordinatensystem so gewählt, daß der Nullpunkt in den Schwerpunkt und die Koordinatenachsen in die Hauptträgheitsachsen des Systems der im Gleichgewicht ruhenden Kerne fallen, so daß also

$$\sum_\varrho m_\varrho \mathfrak{R}_\varrho^0 = 0, \quad \sum_\varrho m_\varrho Y_\varrho^0 Z_\varrho^0 = 0, \ldots$$

gilt. Mit Rücksicht hierauf lassen sich die zu den sechs Nullfrequenzen gehörigen Lösungen, die wir „uneigentliche Eigenschwingungen" nennen wollen, durch die Einheitsvektoren parallel zu den Koordinatenachsen $\mathfrak{i}_1$, $\mathfrak{i}_2$, $\mathfrak{i}_3$ so ausdrücken:

$$\begin{cases} \omega_{3N-5}^0 = 0, & \omega_{3N-4}^0 = 0, & \omega_{3N-3}^0 = 0, \\ \mathfrak{A}_\varrho^{3N-5} = \dfrac{\mathfrak{i}_1}{\sqrt{m}}, & \mathfrak{A}_\varrho^{3N-4} = \dfrac{\mathfrak{i}_2}{\sqrt{m}}, & \mathfrak{A}_\varrho^{3N-3} = \dfrac{\mathfrak{i}_3}{\sqrt{m}}; \end{cases} \tag{44a}$$

$$(44\text{b})\left\{\begin{array}{lll} \omega^0_{3N-2} = 0, & \omega^0_{3N-1} = 0, & \omega^0_{3N} = 0, \\ \mathfrak{A}_\varrho^{3N-2} = \dfrac{[\mathfrak{i}_1 \mathfrak{R}_\varrho^0]}{\sqrt{A_x^0}}, & \mathfrak{A}_\varrho^{3N-1} = \dfrac{[\mathfrak{i}_2 \mathfrak{R}_\varrho^0]}{\sqrt{A_y^0}}, & \mathfrak{A}_\varrho^{3N} = \dfrac{[\mathfrak{i}_3 \mathfrak{R}_\varrho^0]}{\sqrt{A_z^0}}. \end{array}\right.$$

Die „eigentlichen“ Eigenschwingungen, an Zahl $3N-6$, genügen nunmehr folgenden Orthogonalitätsrelationen, die man aus (43) durch Benutzung von (44a, b) erhält:

$$(45)\left\{\begin{array}{l} \text{a)}\quad \sum_\varrho m_\varrho \mathfrak{A}_\varrho^{(\tau)} = 0, \qquad \sum_\varrho m_\varrho [\mathfrak{R}_\varrho^0\, \mathfrak{A}_\varrho^{(\tau)}] = 0, \\ \text{b)}\quad \sum_\varrho m_\varrho \mathfrak{A}_\varrho^{(\tau)} \mathfrak{A}_\varrho^{(\sigma)} = \begin{cases} 0 & \text{für } \tau \neq \sigma, \\ 1 & \text{,, } \tau = \sigma \end{cases} \quad (\tau, \sigma = 1, 2, \ldots 3N-6). \end{array}\right.$$

Die Normalkoordinaten $Q_\tau$ werden durch die lineare Transformation

$$(46\text{a})\qquad Q_\tau = \sum_\varrho m_\varrho \mathfrak{A}_\varrho^{(\tau)} \mathfrak{R}_\varrho^{(1)} \qquad \text{oder} \qquad \mathfrak{R}_\varrho^{(1)} = \sum_\tau \mathfrak{A}_\varrho^{(\tau)} Q_\tau$$

definiert; die zugehörigen Impulse entsprechend durch

$$(46\text{b})\qquad P_\tau = \sum_\varrho \mathfrak{A}_\varrho^{(\tau)} \mathfrak{P}_\varrho, \qquad \text{oder} \qquad \frac{1}{m_\varrho}\mathfrak{P}_\varrho = \sum_\tau \mathfrak{A}_\varrho^{(\tau)} P_\tau.$$

Die zu den Nullfrequenzen gehörigen Normalkoordinaten und -impulse haben eine einfache Bedeutung; man findet aus (44a, b) und (46a, b):

$$(47\text{a})\left\{\begin{array}{ll} Q_{3N-5} = \dfrac{1}{\sqrt{m}} \sum_\varrho m_\varrho X_\varrho^{(1)}, & Q_{3N-2} = \dfrac{1}{\sqrt{A_x^0}} \sum_\varrho m_\varrho [\mathfrak{R}_\varrho^0 \mathfrak{R}_\varrho^{(1)}]_x, \\ Q_{3N-4} = \dfrac{1}{\sqrt{m}} \sum_\varrho m_\varrho Y_\varrho^{(1)}, & Q_{3N-1} = \dfrac{1}{\sqrt{A_y^0}} \sum_\varrho m_\varrho [\mathfrak{R}_\varrho^0 \mathfrak{R}_\varrho^{(1)}]_y, \\ Q_{3N-3} = \dfrac{1}{\sqrt{m}} \sum_\varrho m_\varrho Z_\varrho^{(1)}, & Q_{3N} \quad = \dfrac{1}{\sqrt{A_z^0}} \sum_\varrho m_\varrho [\mathfrak{R}_\varrho^0 \mathfrak{R}_\varrho^{(1)}]_z; \end{array}\right.$$

ferner:

$$(47\text{b})\left\{\begin{array}{lll} P_{2N-5} = \dfrac{1}{\sqrt{m}} \mathfrak{P}_x, & P_{3N-4} = \dfrac{1}{\sqrt{m}} \mathfrak{P}_y, & P_{3N-3} = \dfrac{1}{\sqrt{m}} \mathfrak{P}_z, \\ P_{3N-2} = \dfrac{1}{\sqrt{A_x^0}} \mathfrak{G}_x^0, & P_{3N-1} = \dfrac{1}{\sqrt{A_y^0}} \mathfrak{G}_y^0, & P_{3N} = \dfrac{1}{\sqrt{A_z^0}} \mathfrak{G}_z^0. \end{array}\right.$$

Wegen der Nebenbedingungen (7a, b) erhält man:

$$(48)\qquad Q_{3N-5} = 0, \qquad \ldots\ldots\; Q_{3N} = 0.$$

Denkt man sich die $Q_\tau$, $P_\tau$ statt der $X_\varrho^{(1)}$, $\mathfrak{P}_\varrho$ als kanonische Variable eingeführt, so haben die Bewegungsgleichungen

$$\dot{Q}_\tau = \frac{\partial H}{\partial P_\tau}, \qquad \dot{P}_\tau = -\frac{\partial H}{\partial Q_\tau}$$

die Lösungen (48); daraus folgt aber, daß $H$ von den $P_{3N-5}$, $\ldots P_{3N}$ unabhängig sein muß.

In der Tat sieht man zunächst, daß sich die gemittelte Energie $\mathsf{E}_2^{(s)}$ (41) auf

(49) $$\mathsf{E}_2^{(s)} = \frac{1}{2} \sum_\tau (P_\tau^2 + \omega_\tau^{0\,2} Q_\tau^2)$$

reduziert, wo die Summe nur über die *eigentlichen* Eigenfrequenzen zu erstrecken ist. Führt man ferner die $P_\tau$, $Q_\tau$ in alle Glieder $\mathsf{H}_2$, $\mathsf{H}_3, \ldots$ der Störungsfunktion ein, so müssen sich mit Rücksicht auf (47b) die $P_{3N-5}, \ldots P_{3N}$ von selbst herausheben. Man kann das z. B. leicht an den beiden, in (39b) angeschriebenen Termen von $\mathsf{H}_3$ nachrechnen. Jedenfalls ist es erlaubt, alle auf die uneigentlichen Eigenfrequenzen ($\tau = 3N-5, \ldots 3N$) bezüglichen Terme und gleichzeitig die Vektoren $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{G}^0$ zu streichen.

In (49) sind die Variabeln separiert; man kann die Lösung des Schwingungsproblems durch die kanonische Transformation

(50) $$\begin{cases} Q_\tau = \dfrac{1}{\pi}\sqrt{\dfrac{J_\tau}{2\nu_\tau^0}} \cos 2\pi W_\tau, \\ P_\tau = -\sqrt{2 J_\tau \nu_\tau^0} \sin 2\pi W_\tau \end{cases} \qquad \left(\nu_\tau^0 = \frac{\omega_\tau^0}{2\pi}\right)$$

gewinnen, wo die $J_\tau$, $W_\tau$ die Wirkungs- und Winkelvariabeln der Kernschwingungen sind. Dann wird

(51) $$\mathsf{E}_2^{(s)} = \sum_\tau J_\tau \nu_\tau^0 .$$

Wir wenden uns jetzt zum Kreiselanteil von $\mathsf{E}_2$, der, ausführlich geschrieben, so lautet:

(52) $$\mathsf{E}_2^{(r)} = \frac{1}{2}\left(\frac{(\mathfrak{D}_x - \bar{\mathfrak{g}}_x)^2}{A_x^0} + \frac{(\mathfrak{D}_y - \bar{\mathfrak{g}}_y)^2}{A_y^0} + \frac{(\mathfrak{D}_z - \bar{\mathfrak{g}}_z)^2}{A_z^0}\right).$$

Es handelt sich also um keinen gewöhnlichen Kreisel, sondern um einen „Kreiselkörper mit eingebautem Schwungrad", wie ihn Kramers und Pauli[1]) kürzlich behandelt haben.

---

[1]) H. A. Kramers, Zeitschr. f. Physik 13. S. 343. 1923. H. A. Kramers und W. Pauli, Zeitschr. f. Physik 13. S. 351. 1923. Unsere Formel (52) ist mit der Formel (19) der ersten und Formel (1) der zweiten der zitierten Arbeiten identisch.

Diese Forscher haben gezeigt, wie die Quantenbedingungen für ein solches Gebilde aufgestellt werden können; wir brauchen daher auf diese Frage nicht näher einzugehen und übernehmen nur das Resultat. Man kann zwei Paare von Wirkungs- und Winkelvariabeln der Rotation $J, W$ und $J', W'$ einführen so, daß $\mathsf{E}_2^{(r)}$ eine Funktion von $J, J'$ wird (die Kreiselfunktion $\mathsf{K}$):

$$\mathsf{E}_2^{(r)} = \mathsf{K}(J, J'). \tag{53}$$

Dabei bedeutet $J = |\mathfrak{D}|$ das Gesamtimpulsmoment der Molekel; die zugehörige Winkelvariable $W$ ist in Strenge zyklisch (kommt also auch in den höheren Näherungen der Energiefunktion $\mathsf{H}_3, \mathsf{H}_4, \ldots$ nicht vor).

Die gesamte Energie der säkularen Bewegungen wird nun:

$$\mathsf{E}_2 = \mathsf{E}_2^0 + \mathsf{E}_2^{(s)} + \mathsf{E}_2^{(r)} = \mathsf{E}_2^0 + \sum_\tau \nu_\tau^0 J_\tau + \mathsf{K}(JJ'), \tag{54}$$

wo zur Abkürzung

$$\mathsf{E}_2^0 = \frac{\overline{\mathfrak{p}^2}}{2m} + \frac{1}{2}\sum_s \frac{1}{\varDelta_s^0}\left(\overline{\mathfrak{g}_s^2} - \overline{\mathfrak{g}_s}^2\right) \tag{54a}$$

gesetzt ist.

### § 6. Höhere Näherungen.

Will man zu höheren Näherungen übergehen, so muß man die Variabeln $J_\tau, W_\tau$ $(\tau = 1, \ldots 3N-6)$ und $J, W, J', W'$ in $\mathsf{H}_3, \mathsf{H}_4, \ldots$ einführen; was die Abhängigkeit von den $W_\tau$ betrifft, so werden $\mathsf{H}_3, \mathsf{H}_4, \ldots$ Polynome 3., 4., ... Grades in $\cos 2\pi W_\tau$ und $\sin 2\pi W_\tau$. Man hat nun nach dem in Kap. I gegebenen Verfahren vorzugehen.

Zunächst kann man zeigen, daß der über die Elektronen- und Kernbewegung genommene Mittelwert

$$\overline{\overline{\mathsf{H}}}_3 = \mathsf{E}_3 = 0 \tag{55}$$

ist. Denn betrachten wir den Ausdruck (37c) von $\mathsf{H}_3$, so sehen wir, daß er außer Gliedern ungerader Ordnung in $X_\varrho^{(1)}, \ldots$ und $\mathfrak{P}_{\varrho s}, \ldots$ nur solche gerader Ordnung enthält, in denen Produkte $X_\varrho^{(1)} \mathfrak{P}_{\sigma y}$ vorkommen. Nun hängen nach (46a, b) die $X_\varrho^{(1)}$ nur von den $Q_\tau$, die $\mathfrak{P}_{\varrho s}$ nur von den $P_\tau$ ab; $Q_\tau$ und $P_\tau$ haben nach (50) die Phasendifferenz $\pi/2$. Folglich verschwinden bei der Mittelung über die $W_\tau$ sämtliche Glieder von $\mathsf{H}_3$. Um nun $\mathsf{E}_4$ berechnen zu können, muß man nach dem Rezept des Kap. I zunächst die Funktion $F_3$ durch die Differentialgleichung (11b) Kap. I bestimmen; diese Funktion drückt die Rückwirkung der Kernschwingungen und Kreiselbewegungen auf die Elektronenbahnen aus; man sieht leicht, daß der Anteil $F_2{}^0$ von $F_2$, der nach (12b) Kap. I durch die Differentialgleichung eindeutig bestimmt ist, ein Polymon 2. Grades von $\sqrt{J_\tau}\cos 2\pi W_\tau$ wird.

Der nächste Schritt besteht darin, daß man den Mittelwert $\overline{\mathsf{H}}_2$ über die Elektronenbewegung bildet und dann $G_1$ aus der Differentialgleichung (13a) Kap. I berechnet, in der wegen (55) $\mathsf{E}_3 = 0$ zu setzen ist. $G_1$ wird vom 3. Grade in $\sqrt{J_\tau}\cos 2\pi W_\tau$ und $\sqrt{J_\tau}\sin 2\pi W_\tau$.

Nunmehr kann man $\overline{\Phi}_4$ nach (14) Kap. I bilden; man erhält ein Polynom 4. Grades in $\sqrt{J_\tau}\cos 2\pi W_\tau$ und $\sqrt{J_\tau}\sin 2\pi W_\tau$. Bildet man schließlich nach (15) Kap. I den Mittelwert von $\overline{\Phi}_4$ über die Kernbewegungen

$$\overline{\overline{\Phi}}_4 = \mathsf{E}_4,$$

so bekommt man ein Polynom der $\sqrt{J_\tau}$, das Glieder nullter, zweiter und vierter Ordnung in $\sqrt{J_\tau}$ enthält; die Koeffizienten der beiden ersten Arten sind außer von den Elektronenintegralen $j_1, j_2, \ldots$ noch von den Kreiselintegralen $J, J'$ abhängig, die Glieder vierter Ordnung nur von den $j_1, j_2, \ldots$ Wir können daher schreiben:

$$(56) \qquad \mathsf{E}_4 = \mathsf{E}_0{}^{(1)}(J, J') + \sum_\tau J_\tau \nu_\tau{}^{(1)}(J, J') + \tfrac{1}{2}\sum_{\tau\sigma} \nu_{\tau\sigma}^0 J_\tau J_\sigma .$$

Bricht man das Näherungsverfahren an dieser Stelle ab, so erhält man für die gesamte Energie der Molekel folgende Darstellung:

$$(57)\left\{\begin{aligned} \mathsf{E} = {} & [\mathsf{E}_0 + \lambda^4 \mathsf{E}_0{}^{(1)}(J, J')] + \lambda^2 \{\mathsf{K}(JJ') \\ & + \sum_\tau [\nu_\tau{}^0 + \lambda^2 \nu_\tau{}^{(1)}(J, J')]\, J_\tau\} + \lambda^4 \cdot \tfrac{1}{2}\sum_{\tau\sigma} \nu_{\tau\sigma}^0 J_\tau J_\sigma . \end{aligned}\right.$$

Die Formel (57) hat bezüglich der Abhängigkeit von den $J_\tau$ genau dieselbe Form, wie die Energie eines Resonatorensystems bei Berücksichtigung der Glieder bis zur 4. Ordnung in der potentiellen Energie.[1] Die Koeffizienten sind hier aber nicht Konstanten, sondern Funktionen der Quantenzahlen, die zu den Elektronenbewegungen und den Kreiselungen gehören. Die Abhängigkeit von den Elektronen-Quantenzahlen läßt sich natürlich überhaupt nur festlegen, wenn ein bestimmtes Molekelmodell gegeben ist. Die Abhängigkeit von den Quantenzahlen der Kreiselbewegungen läßt sich im Prinzip vollständig berechnen, doch sind im allgemeinen Falle die Rechnungen viel zu verwickelt, als daß ihre Durchführung beim jetzigen Stande der Beobachtungen über Bandenspektren lohnend erschiene. Wesentliche Vereinfachungen treten nur in dem Falle ein, daß die Gleichgewichtslagen aller Kerne auf einer Geraden angeordnet sind; wir werden auf diesen Fall, der in der vorliegenden Arbeit ausdrücklich ausgeschlossen worden ist, später zurückkommen. Hier möchten wir nur so viel sagen, daß dann neue Verwicklungen durch das Auftreten von Entartungen entstehen. Dies gilt schon für 2atomige Molekeln, wenn man mit Kratzer[1]), Kramers und Pauli[2]) annimmt, daß der mittlere Drehimpuls der Elektronen $\overline{\mathfrak{g}}$ nicht in die Kernverbindungslinie fällt; das ist in der Tat nur möglich, wenn die zyklische Koordinate der Elektronenbewegung (Azimut um die Kernachse) entweder eigentlich oder zufällig entartet ist[3]), ein Umstand, der von den genannten Autoren nicht beachtet worden ist. Bei drei- und mehratomigen Molekeln kommt eine weitere Entartung hinzu, die die auf der Kernachse senkrechten Schwingungen der Kerne betrifft. Dieser Fall soll im Hinblick auf die Möglichkeit, daß er bei Molekeln wie $H_2O$ oder $CO_2$ verwirklicht ist, ausführlich untersucht werden.

---

[1] Vgl. M. Born u. E. Brody, Zeitschr. f. Physik **6**. S. 140. 1921; vgl. auch M. Born u. E. Hückel, Phys. Zeitschr. **24**. S. 1. 1923.

## Zusammenfassung.

1. Eine Molekel wird als ein aus Kernen und Elektronen bestehendes mechanisches System betrachtet, das im dynamischen Gleichgewicht ist; aus dieser allgemeinen Vorstellung heraus soll die Theorie der Bandenspektren systematisch entwickelt werden.

2. Die mathematische Durchführung dieser Aufgabe beruht darauf, daß die Energiefunktion nach Potenzen von $\lambda$

---

[1]) A. Kratzer, Ann. d. Phys. 71. S. 72. 1923.

[2]) a. a. O.

[3]) M. Born u. W. Heisenberg, Zeitschr. f. Physik 14. S. 44. 1923

entwickelt wird, wo $\lambda^2$ von der Größenordnung des Verhältnisses Elektronenmasse zu Kernmasse ist.

3. Gesucht werden solche Lösungen des Bewegungsproblems, bei denen die Kerne sich von starr verbundenen Gleichgewichtslagen nur um Beträge der Größenordnung $\lambda$ entfernen. Von den Gleichgewichtslagen der Kerne wird angenommen, daß nicht alle in gerader Linie liegen; dieser entartete Fall soll später behandelt werden. Der Quantentheorie wird dadurch Rechnung getragen, daß für die gesuchten Bewegungen alle Impulse und Drehimpulse für $\lambda = 0$ endlich bleiben sollen.

4. Zur mathematischen Formulierung der unter 3. genannten Forderungen wird ein bewegtes Koordinatensystem eingeführt, in dem die Gleichgewichtslagen der Kerne ruhen. Die sechs Bestimmungsstücke dieses Bezugssystems werden als überzählige Koordinaten behandelt; zur Aufrechterhaltung der Zahl der Freiheitsgrade dienen sechs Nebenbedingungen, die ausdrücken, daß das bewegte Koordinatensystem sich der wirklichen Kernbewegung möglichst anschmiegt.

5. Aus der Hamiltonschen Funktion dieses Problems lassen sich die den Nebenbedingungen entsprechenden Lagrangeschen Multiplikatoren eliminieren.

6. Das mechanische Problem läßt sich dann mit den Methoden der Störungstheorie behandeln. Das ungestörte System wird von den Elektronen bei festgehaltenen Kernen gebildet. Die Koordinaten der Kerne spielen die Rolle entarteter Variabeln.

7. Die Störungsfunktion 1. Ordnung hat infolge der Forderung, daß Gleichgewichtslagen der Kerne existieren sollen, einen verschwindenden Mittelwert. Daher versagt das gewöhnliche Verfahren zur Festlegung der säkularen Störungen der Kernkoordinaten. Die hier einzuschlagende Methode ist in abstracto im Kap. I auseinandergesetzt; sie läuft darauf hinaus, daß man durch eine geeignete kanonische Substitution die Störungsfunktion 1. Ordnung zum identischen Verschwinden bringt.

8. Die Störungsfunktion 2. Ordnung bestimmt zugleich die Kernschwingungen und Kreiselbewegungen als säkulare Störungen. Die Separation der Variabeln für die Schwingungen läßt sich in bekannter Weise durch Einführung von Normal-

koordinaten erreichen. Die Kreiselglieder stimmen mit der Energie eines „Kreiselkörpers mit eingebautem Schwungrad" überein, die Kramers und Pauli untersucht haben; sie lassen sich nach den von diesen Forschern angegebenen Methoden durch Separation der Variabeln behandeln.

9. Die Störungsfunktion 3. Ordnung liefert keinen Beitrag zur Energie; die 4. Ordnung einen solchen, der von den Quantenzahlen der Kernschwingungen quadratisch, von denen der Elektronenbewegung und der Rotation in sehr komplizierter Weise abhängt.

10. Der in dieser Abhandlung ausgeschlossene Fall, daß die Kerne im Gleichgewicht auf einer geraden Linie liegen, führt auf neue Entartungen; und zwar ist im Falle 2atomiger Molekeln, deren Drehimpuls nicht in die Kernachse fällt, die zu ihm konjugierte zyklische Variable entartet, bei mehratomigen Molekeln sind es überdies die Kernschwingungen senkrecht zur Achse.

(Eingegangen 21. Dezember 1923.)

## 2. *Über Messungen der Eigenschwingung einlagiger Spulen;*

### *von Walter Hofmeier.*

#### 1. Frühere Arbeiten und Theorie.

Die Frage der Eigenschwingung einlagiger Spulen ist von experimenteller wie von theoretischer Seite bereits mehrfach behandelt worden, ohne aber eine allgemein gültige Lösung zu finden. Bei der außerordentlich vielseitigen Verwendung von Schwingungskreisen in der heutigen experimentellen Forschung wäre es aber häufig sehr erwünscht, wenn man die Eigenfrequenz der verwendeten Spulen rechnerisch wenigstens annähernd genau ermitteln, bzw. Spulen von einer bestimmten Frequenz herstellen könnte. Dabei ist aber zu beachten, daß die Angaben (sowohl dieser wie aller früheren Arbeiten) nur für freischwingende Spulen gelten. Auch kleinste geschlossene Kreise, die nur aus Kathodenröhre, Spulen und Zuleitungen bestehen, haben sehr wesentlich höhere Wellenlängen als der Grundschwingung ihrer Spule entspricht.

Die erste experimentelle Arbeit auf diesem Gebiet ist von Drude[1], der auf Grund sehr zahlreicher Messungen Tabellen gibt, aus denen sich die Eigenschwingung für verschiedene Kernmaterialien und Spulenformen entnehmen läßt. Drude und Slaby[2] stellten auch auf theoretischem Weg Näherungsformeln zur Berechnung der Eigenwelle von Spulen auf.

Eine eingehende theoretische Behandlung erfuhr die Frage durch Lenz.[3] Die Eigenwelle der Spule wird nach ihm in erster Linie bestimmt, durch ihre Form. (Verhältnis des Radius zur Spulenhöhe, bezeichnet als „Formfaktor“). Theoretisch zu erfassen sind nur die beiden Grenzgebiete, also die unendlich langen und die unendlich flachen Spulen; die Gültigkeitsgrenze der erhaltenen Formeln reicht aber so weit, daß auch das dazwischen liegende Gebiet wenigstens interpolatorisch behandelt werden kann.

---

[1] P. Drude, Ann. d. Phys. **9**. S. 293. 1902.

[2] R. Slaby, Elektrotechn. Zeitschr. **26**. S. 1003. 1905.

[3] W. Lenz, Ann. d. Phys. **43**. S. 796. 1914.

Die in der Folge verwendeten Bezeichnungen sind:

$2r$ = Durchmesser der Spule
$2l$ = Höhe der Spule
$L$ = Länge des aufgewundenen Drahtes
$n$ = Anzahl der Windungen
$g$ = Hanghöhe einer Windung (von Drahtmitte zu Drahtmitte)
$\delta$ = Drahtdicke ohne Isolation
$\varepsilon_i, \varepsilon_a$ = innere bzw. äußere Dielektrizitätskonstante
$\lambda$ = Wellenlänge der Grundschwingung
$r/2l$ = „Formfaktor“
$g/\delta$ = „Windungsabstand“.

Die Abhängigkeit der Eigenschwingung von der Drahtlänge ist gegeben durch eine Größe:

$$f = \frac{\lambda}{2L}\,.$$

$f$ ergibt sich nach Lenz für das Gebiet der kurzen weiten Spulen $\left(\text{Gültigkeit für } \frac{r}{2l} > 1{,}5\right)$ aus der Formel I:

$$f = \frac{\pi}{4}\sqrt{\frac{\varepsilon_i + \varepsilon_a}{2}} \cdot \sqrt{2 \ln \frac{16r}{l} - \frac{7}{2}}$$

und für lange Spulen (gültig für $\frac{r}{2l} < 0{,}15$) aus der Formel II:

$$f^2 = \sqrt{\frac{J_{1(ix)}\, H_1{}^{(1)}{}_{(ix)}}{J_{0(ix)}\, H_0{}^{(1)}{}_{(ix)}}}\,,$$

wo $J_0\, J_1\, H_0{}^{(1)}\, H_1{}^{(1)}$ die Besselsche bzw. Hankelsche Zylinderfunktion erster Art von der nullten bzw. ersten Ordnung bedeuten. Für $\frac{r}{2l} < 0{,}05$ gilt dafür als Näherungsformel IIa:

$$\frac{1}{f^2} = 2 \ln \frac{2l}{r} - 2{,}058\,.$$

Bedingung für die Gültigkeit der Formeln ist eine Windungszahl von mindestens 100; bei kernlosen Spulen ($\varepsilon_i = \varepsilon_a = 1$) fällt in Formel I das Glied $\sqrt{\frac{\varepsilon_i + \varepsilon_a}{2}}$ fort.

Für das theoretisch nicht behandelte Gebiet $0{,}15 < \frac{r}{2l} < 1{,}5$ gibt **Lenz** eine extrapolatorische Kurve, die sich den für kurze bzw. lange Spulen erhaltenen Werten anschmiegt.

Für die experimentelle Prüfung dieser Formeln haben die Messungen von **Drude** nur beschränkten Wert, da sie meist auf Spulen verschiedenen Kernmaterials erhalten und auf kernlose Spulen erst übertragen wurden. Ihre z. T. großen Abweichungen von den Formelwerten sind auch darauf zurückzuführen, daß die Windungszahl fast immer wesentlich kleiner war als gefordert; **Drude** verwandte Spulen bis zu 2—5 Windungen herab.

Eine neuere Arbeit von **Geiss**[1]) gibt Messungen über ein Gebiet von $0{,}025 < \frac{r}{2l} < 20$. Für lange Spulen gibt **Geiss** die ersten allgemein gültigen Zahlen; er findet in dem gemessenen Bereich einen mit Formel II parallelen Verlauf, mit einer annähernd konstanten Abweichung von 20%. Da er aber ebenfalls Spulen auf dünnen Hohlkernen und mit wenig variiertem Windungsabstand verwendet, können für die kurzen Spulen seine Messungen zur Prüfung der Formel noch nicht genügen. Es blieb vor allem noch notwendig, die Grenzen des Beobachtungsbereichs nach beiden extremen Richtungen möglichst weit hinauszuschieben und den Einfluß der neben der Spulenform noch wirksamen Faktoren (Spulenkern, Drahtisolation, Windungszahl, Windungsabstand) zu untersuchen. Außerdem galt es auch in dem theoretisch nicht behandelten Gebiet $\left(0{,}15 < \frac{r}{2l} < 1{,}5\right)$, das gerade die meisten praktisch verwendeten Spulen umfaßt, eine möglichst allgemeine und einfache Berechnung der Eigenschwingung zu ermöglichen.

Eine Arbeit von **Gothe** im Archiv für Elektrotechnik war mir leider nicht zugänglich.

### 2. Anordnung und Meßmethode.

Die zur Messung verwendete Anordnung ist im wesentlichen von **Herweg**[2]) angegeben (Fig. 1). Es ist die sogenannte Spannungsteilungsschaltung.

---

1) W. **Geiss**, Ann. d. Phys. 64. S. 377. 1920.

2) J. **Herweg**, Verh. D. Phys.-Ges. S. 572. 1919.

Eine Glühkathodenröhre erzeugt in einem geschlossenen Schwingungskreis ungedämpfte Schwingungen von der ungefähren Frequenz

$$T = 2\pi\sqrt{L \cdot C}.$$

Als Kathodenröhren wurden Überlagerungslampen von Telefunken und Seddiglampen verwendet. Die Heizbatterie $B_1$ hatte 6—10 Volt, die Anodenbatterie $B_2$ 100 Volt Spannung. Ein kleiner Blockkondensator $C_1$ mit parallel gelegtem Silitwiderstand $W$ von $10^4$ Ohm verband das Gitter der Röhre mit der Spule $L$ und dem Drehkondensator $C$. Die Spannungsteilung an der Spule wurde auf den günstigsten Wert fest eingestellt; die Wellenlänge des Schwingungskreises ließ sich dann durch Änderung des Drehkondensators von 70—220 m verändern. Waren höhere Wellenlängen notwendig, so wurde die gewöhnlich gebrauchte Spule durch eine längere ersetzt. Kürzere Wellen als etwa 70 m waren nicht mit Sicherheit herzustellen, da die kleinen Lampen zu deren Anregung nicht mehr genügten. Ohne Drehkondensator ließ sich mit kurzer Spule etwa 40 m erreichen.

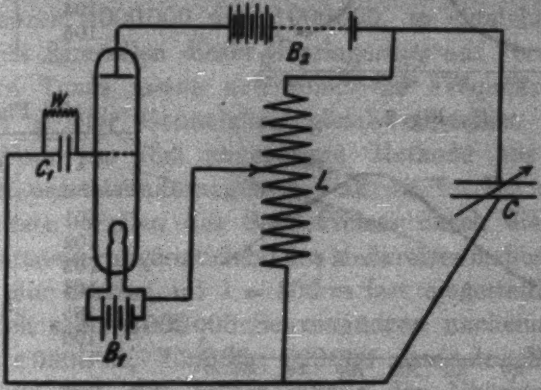


Fig. 1.

Die Spule, deren Eigenschwingung gemessen werden sollte, wurde über dem Sendekreis freischwingend aufgehängt. Durch langsame Veränderung der Sendewelle wurde dann der Punkt festgestellt, bei dem die Spule in Resonanzschwingung geriet. Deren Stärke wurde mit Hilfe eines Galvanometers quantitativ gemessen. Über der Spule hing (wieder in genügender Entfernung, um Kapazitätsbeeinflussungen unmöglich zu machen) ein einfacher weiter Drahtkreis, dessen Enden mit einem Detektor und einem Spiegelgalvanometer verbunden waren. Während der Änderung der Sendewelle wurde dessen Ausschlag fortlaufend beobachtet und dadurch eine vollständige scharfe Resonanzkurve erhalten, bei deren Maximum die Eigenschwingung lag. Fig. 2 zeigt diese Resonanzkurve bei einer kernlosen Spule, Fig. 3 mit einem dünnen Pappring als Kern und Fig. 4 mit einem massiven Holzkern.

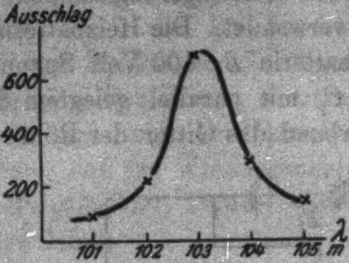


Fig. 2.

Zu Fig. 2.

| λ | Ausschlag |
|---|---|
| 101 | 90 |
| 102 | 225 |
| 103 | 660 |
| 104 | 300 |
| 105 | 150 |

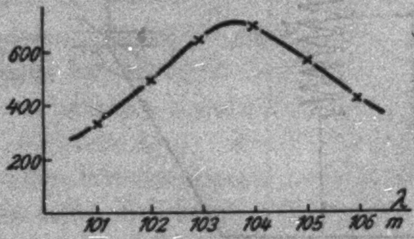


Fig. 3.

Zu Fig. 3.

| λ | Ausschlag |
|---|---|
| 101 | 318 |
| 102 | 480 |
| 103 | 638 |
| 104 | 685 |
| 105 | 568 |
| 106 | 440 |

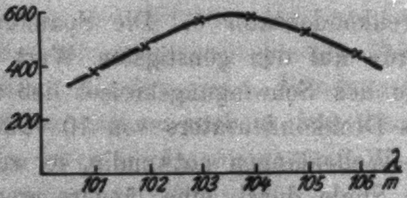


Fig. 4.

Zu Fig. 4.

| λ | Ausschlag |
|---|---|
| 101 | 390 |
| 102 | 486 |
| 103 | 561 |
| 104 | 575 |
| 105 | 521 |
| 106 | 440 |

Um die beim Maximum eingestellte Wellenlänge messen zu können, benutzte ich einen zweiten Schwingungskreis von der gleichen Art, nur mit einem Wellenbereich (ebenfalls durch Drehkondensator veränderlich) von 400—1600 m. Dessen

Wellenlängen ließen sich in der üblichen Weise mit einem Wellenmesser direkt bestimmen (Meßbereich von 300 m aufwärts) während dies bei den weit kleineren Wellen des Sendekreises nicht möglich war. Es wurde ein Wellenmesser von Telefunken benutzt, der vorher zur Kontrolle an die Physikalisch-Technische Reichsanstalt eingesandt worden war.

Sind nun Sendekreis und Meßkreis auf nahezu die gleiche Wellenlänge eingestellt, so wird in einem im Meßkreis liegenden Telefon ein Ton hörbar, dessen Höhe der Differenz der Schwingungszahlen in beiden Kreisen entspricht. Sind z. B. die Frequenzen 3000000 und 3000500, so entsteht der Ton 500. Durch Einstellen dieser Überlagerung auf Verschwinden des tiefsten Tones lassen sich somit die Frequenzen beider Kreise mit größter Genauigkeit gleich einstellen. **Herweg** benutzte diese von ihm angegebene Methode zur Messung kleinster Kapazitätsänderungen bis zu $10^{-6}$. Bei mir sollte sie die kurzen Wellen des Sendekreises durch die längeren (dem Wellenmesser zugänglichen) des Meßkreises meßbar machen. War z. B. der Sender auf $\lambda = 100$ m fest eingestellt, so überlagerten sich seine 3000000 Schwingungen nacheinander mit 1500000, 1000000, 750000, 600000 usw. des Meßkreises, d. h. bei 200, 300, 400, 500 m wurde der Überlagerungston hörbar. Auf diese Weise wurde die Kondensatorskala des Sendekreises geaicht und jede Resonanz des Senders mit Spulen durch 5—10 Wellenmesserpunkte gemessen, deren Mittel dann eine entsprechend größere Genauigkeit ergab.

Die beiden Schwingungskreise waren dabei ohne eine besondere Kopplung dicht nebeneinander gestellt; der Überlagerungston war noch deutlich hörbar, wenn der Meßkreis auf die 20fache Welle des Sendekreises eingestellt war. Es wäre also damit möglich, noch sehr viel kürzere Wellen mit dem Wellenmesser indirekt messen zu können.

Die außerordentlich große Genauigkeit der Methode an sich war beschränkt durch die von der P. T. R. mit $^1/_2$ Proz. angegebene Fehlergrenze des Wellenmessers.

### 3. Spulenform und Korrekturen.

Die größte experimentelle Schwierigkeit machte die Herstellung der freischwingenden Spulen selbst. **Drude** hatte sehr kleine Spulen verwendet, auf feste Kerne von verschiedenem Material gewickelt. Die Lenzschen Formeln verlangten eine Windungszahl von mindestens 100, während meine Anordnung eine Eigenschwingung von mindestens 70 m notwendig machte. Aus dem zuerst verwendeten 1 mm Kupferdraht ließen sich kernlose Spulen nicht herstellen; auch Wicklung auf möglichst dünne Pappringe ergab aber schon eine starke und nicht sicher meßbare Beeinflussung der Eigenschwingung. Erst die Verwendung von 0,3 mm dickem emailisoliertem Draht gab brauchbare Spulen. Die Isolation hatte nur 0,017 mm Dicke gegen 0,19 bei Baumwolle und ermöglichte Verringerung des Windungsabstands auf 1,15 gegen 1,40 bei Baumwollisolation. Die besonders wichtige Forderung der Kernlosigkeit wurde dadurch erfüllt, daß die Spulen zunächst, Windung an Windung, auf feste Kerne aufgewickelt wurden; dann wurden außen mit 5—10 cm Abstand schmale Papierstreifen quer übergeklebt, die nach Herausnehmen des Kerns die Spule völlig starr in ihrer Form festhielten. Auf diese Weise wurden extrem lange Spulen von über 3 m Länge und kurze bis 65 cm Durchmesser hergestellt, die bei geeigneter Aufhängung völlig genügende Konstanz und Festigkeit zeigten.

An den gemessenen Eigenschwingungen mußten mehrere Korrektionen angebracht werden, um sie mit der Lenzschen Theorie vergleichbar zu machen. Den Einfluß, welchen das Isolationsmaterial auf die Eigenschwingung ausübt, hatte schon Drude zu messen versucht. Er fand für dicke Baumwollisolation eine Erhöhung von 1—4 Proz. in starker Abhängigkeit von der Form der Spule. Auch bei meinen Messungen ergab sich, daß bei langen Spulen die Isolation fast keine Wirkung ausübt, während sie bei kurzen die Eigenschwingung sehr bedeutend, bis über 10 Proz., erhöht. Für 0,2 mm Baumwollisolation auf 1 mm Kupferdraht bestimmte ich die Korrektur dadurch, daß ich zwei völlig gleichartige Spulen herstellte, eine aus blankem, die andere aus isoliertem Draht. Die Windungszahl war 35, die Drahtlänge 35,00 m, der Durchmesser 31,9 cm, die Höhe 6,60 cm, der Formfaktor $v/2l$ also 2,24. Die Eigenschwingung der blanken Spule war 127,9 m, die der isolierten 131,1 m. Die Differenz betrug also 2,5 Proz. in Übereinstimmung mit **Drude**, der bei gleicher Form für wesentlich dickere Isolation etwa 4 Proz. fand. Bei dem meist verwendeten 0,3 mm dicken emailisolierten Draht ließ sich die Korrektur nicht auf diese Weise direkt bestimmen. Eine annähernde Messung versuchte ich dadurch, daß ich außen um die Spule, eng anliegend, eine Papierschicht von der Dicke der Isolationsmasse legte und die dadurch bewirkte Änderung der Eigenschwingung maß. Voraussetzung dafür ist natürlich eine ungefähr gleiche Dielektrizitätskonstante von Papier und Isolation. Die Dicke der Emailschicht war 0,017 mm = 6 Proz. der Drahtdicke; für eine gleiche Papierlage ergab sich als Mittel aus je mehreren Messungen:

Tabelle 1.

| Form $r/2l$ | $\Delta\lambda$ in % |
|---|---|
| 0,05 | — |
| 0,12 | + 0,1 |
| 0,20 | + 0,2 |
| 2.7 | + 0,9 |
| 4,7 | + 1,4 |
| 12 | + 2,4 |

Das Ergebnis von 0,9 Proz. gegen 25 Proz. der Baumwollisolation bei gleicher Spulenform entspricht gut dem Dickenverhältnis (6 Proz. gegen 19 Proz. der Drahtdicke), so daß die Näherung als genügend angesehen werden kann, da die Korrektur bei den gebräuchlichen Formen kaum 1 Proz. überschreitet. Als Abzug vom gemessenen Wert ergaben sich danach die Prozentzahlen der Tab. 2.

Tabelle 2.

| Form $r/2l$ | Abzug % | Form $r/2l$ | Abzug % |
|---|---|---|---|
| 0,05 | 0,12 | 2 | 1,1 |
| 0,1 | 0,16 | 4 | 1,5 |
| 0,2 | 0 26 | 10 | 2,2 |
| 0,5 | 0,5 | 25 | 3,2 |
| 1,0 | 0,8 | 50 | 4,7 |

Eine zweite Korrektur machte die Verschiedenheit der Windungszahlen notwendig. Die von **Lenz** geforderte Zahl von mindestens 100 Windungen läßt sich bei extrem kurzen Spulen schwer erreichen, denn ein Formfaktor $\frac{r}{2l} = 100$ wurde bei 3 cm Breite einen Spulendurchmesser von 6 m und etwa 2000 m Drahtlänge erfordern. Die Windungszahl meiner Spulen war bei $\frac{r}{2l} < 2$ durchweg über 100, bei kürzeren Spulen zwischen 100 und 20. Geringere Windungszahl ergab eine Vergrößerung der Wellenlänge, wie an Spulen gleicher Form durch Änderung von $n$ festgestellt wurde. Bei sehr kleinen Windungszahlen unterhalb 20 scheint dagegen die Eigenschwingung wieder rasch abzunehmen, wodurch das auffallende Umknicken der von Drude gegebenen Kurve für $f$ bei hohem Formfaktor (und dadurch bedingter geringer Windungszahl) erklärt wird. Bei $n > 100$ war ein Einfluß von $n$ nicht mehr bemerkbar. Alle Windungszahlen unter 100 wurden durch entsprechenden Abzug auf $n = 100$ korrigiert. (Tab. 3).

### Tabelle 3.

| $n$ | Abzug % | $n$ | Abzug % |
|---|---|---|---|
| 100 | — | 50 | 3,6 |
| 90 | 0,3 | 40 | 5,5 |
| 80 | 0,8 | 30 | 6,5 |
| 70 | 1,4 | 20 | 7,0 |
| 60 | 2,2 | (10) | (3,0?) |

Den weitaus größten Einfluß hatte eine Veränderung des Windungsabstands (W. A., Verhältnis der Ganghöhe zur Drahtdicke.) Der Grenzfall W. A. = 1 (sich berührende blanke Drähte) ist nicht herstellbar. Der kleinste mögliche Windungsabstand ist bedingt durch die Dicke der Isolation, er betrug bei meinen Messungen bei emailisoliertem Draht 1,15, bei Baumwollisolation 1,36. In den Lenzschen Formeln ist eine Abhängigkeit der Eigenschwingung vom Windungsabstand nicht berücksichtigt. Drude gibt in seinen Tabellen[1]) für $f$ für Windungsabstand 1,09, 1,24 und 2,4 verschiedene Werte an, die bei kurzen Spulen schon stark voneinander abweichen. Geiss[1]) findet nur eine geringe Abhängigkeit, da er nur in sehr engen Grenzen variiert.

---

[1]) P. Drude, Ann. d. Phys. 9. S. 322. 1902.

Meine Messungen ergaben in Übereinstimmung mit Drude, daß die Eigenschwingung um so höher ist, je größer der Windungsabstand wird. Dieser Einfluß des Windungsabstands ist bei langen Spulen fast unmerklich, bei kurzen steigt er rasch bis zu sehr hohen Werten. Zuerst maß ich den ganzen Formbereich von 0,01 bis 95 mit Windungsabstand 1,15 durch, um ein einheitliches Bild der Änderung von $f$ mit der Spulenform zu gewinnen. Dann maß ich einzelne Spulen mit größerem Windungsabstand bis zu 3,75. $f$ fiel mit wachsendem Windungsabstand zunächst sehr rasch, dann langsamer und erreichte etwa bei W. A. = 3 einen konstanten Wert (unendlicher Windungsabstand). Fig. 5 zeigt die Zunahme von $f$ in Prozent zwischen W. A. 1,15 und 3,0 (bei konstanter Spulenform $\frac{r}{2\,l} = 4$).

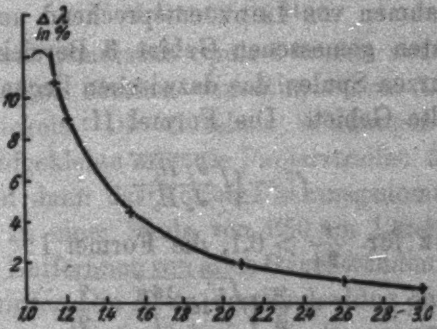


Fig. 5.

Bei noch kleinerem Windungsabstand konvergiert die Kurve gegen Unendlich; Drude hat die weitere Zunahme bis zum Windungsabstand 1,09 gemessen. Es ergibt sich daraus, daß sich allgemein gültige Werte für $f$ nur für unendlich großen Windungsabstand (praktisch > 3) geben lassen. Tab. 4 gibt für die kurzen Spulen die Werte von $2f$ für die Windungsabstände 1,15 und 3,0.

---

1) W. Geiss, Ann. d. Phys. 64. S. 388. 1920.

Tabelle 4.

| $r/2l$ | W. A. | | $\Delta$ in % |
|---|---|---|---|
| | 3,0 | 1,15 | |
| 2,2 | 3,50 | 3,68 | 5,1 |
| 3,0 | 3,65 | 3,98 | 9,0 |
| 4,0 | 3,90 | 4,25 | 9,0 |
| 10,8 | 4,15 | 5,28 | 27,2 |
| 32 | 4,28 | 6 62 | 54,5 |
| 46 | 4,70 | 7,8 | 66 |
| 65 | 5 06 | 8,5 | 68 |

Die Betrachtung der Korrekturwerte zeigt, daß eine allgemeine eindeutige Bestimmung von $f$ möglich sein muß für die langen Spulen, bei denen $f$ allein durch den Formfaktor $r/2l$ gegeben ist. Im kurzen Bereich dagegen erreichen alle Fehler ihr Maximum; neben der Form wird der Windungsabstand für die Eigenschwingung bestimmend.

### 4. Meßergebnisse.

Den Annahmen von Lenz entsprechend unterscheide ich in dem gesamten gemessenen Gebiet 3 Bereiche, neben den langen und kurzen Spulen das dazwischen liegende theoretisch nicht behandelte Gebiet. Die Formel II:

$$f^2 = \sqrt{\frac{J_1 H_1^{(1)}}{J_0 H_0^{(1)}}}$$

gilt nach Lenz für $\frac{r}{2l} > 0{,}1$, die Formel I:

$$f = \frac{\pi}{4}\sqrt{2 \ln \frac{16r}{l} - \frac{7}{2}}$$

gilt für $\frac{r}{2l} > 1{,}5$. Das Gebiet von Form 0,1 bis 1,5 ist dagegen gerade experimentell am besten zugänglich und umfaßt weitaus die meisten praktisch verwendeten Spulen, so daß eine genaue Messung dieses Übergangsgebiets besonders wichtig erschien. Da die Übereinstimmung mit den Formeln von Lenz nirgends ganz befriedigend war, versuchte ich eine empirische Formel zu finden, die auf eine möglichst große Strecke die gemessenen Werte möglichst gut wiedergab. Diese fand sich in der einfachen Form:

$$f = \frac{\pi}{2}\sqrt[3]{\frac{r}{2l}}$$

oder nach Einsetzung des Wertes von $f$:

$$\lambda = \pi \cdot L \cdot \sqrt[3]{\frac{r}{2l}}.$$

Die Eigenschwingung wächst also mit der Kubikwurzel aus der Spulenform. Diese Formel gibt $f$ zwischen

$$0{,}05 < \frac{r}{2l} < 1{,}0$$

mit einem mittleren Fehler von ± 1 Proz.

Die folgenden Tabellen geben der besseren Übersichtlichkeit wegen $2f$, da

$$\lambda = 2f \cdot L.$$

Die Meßwerte gelten durchweg für kernlose Spulen und sind, soweit nicht anders bemerkt, auf blanken Draht, Windungszahl 100 und Windungsabstand 1,15 korrigiert.

### a) Lange Spulen.

Die längste gemessene Spule I wurde aus 1 mm Kupferdraht in einzelnen Stücken von etwa 80 cm Länge auf einen Holzstab gewickelt. Die einzelnen Windungen wurden durch zwei außen aufgeklebte schmale Papierstreifen fest miteinander verbunden und dann der Holzstab herausgenommen. Die Teile wurden dann zu einer Spule von 350 cm Länge vereinigt, die in genügender Entfernung von allen Gegenständen freischwingend aufgehängt wurde. Die Mitte der Spule hing dabei etwa 50 cm über dem anregenden Sendekreis; die Resonanzschwingung der Spule selbst wurde durch einen einfachen Drahtring von 30 cm Durchmesser aufgefangen, der mit dem Detektor und Galvanometer verbunden war. Dieser Drahtring war von dem Sendekreis so weit entfernt, daß dessen direkte Strahlung gegenüber der Resonanzschwingung der Spule nicht mehr in Betracht kam.

Zwei weitere Spulen II und III stellte ich, ebenfalls auf einem später entfernten Hilfskern, aus 0,3 mm emailisoliertem Draht her. Alle drei Spulen wurden dann durch Abnehmen von Windungen fortlaufend verkürzt, und dadurch ihr Formfaktor vergrößert, so daß ich eine über das ganze Gebiet verteilte Reihe von Meßpunkten erhielt. Die Verkürzung war begrenzt durch die notwendige Mindestwellenlänge von 70 m.

Tab. 5 gibt die Konstanten für die drei Spulen, Tab. 6 die für die Eigenschwingung erhaltenen Meßwerte. Die letzte Spalte in Tab. 5 gibt die Länge einer Windung (in cm). $\lambda_{gem.}$

Tabelle 5.

| Spule | $n$ | $L$ | $2r$ | $2l$ | W.A. | $\frac{L}{n} \cdot 100$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 2478 | 177,2 | 2,262 | 354,0 | 1,41 | 7,16 |
| II | 2099 | 143,2 | 2,146 | 72,2 | 1,17 | 6,73 |
| III | 1224 | 177,0 | 4,61 | 43,4 | 1,19 | 14,45 |

Tabelle 6.

| Spule | $r/2l$ | $L$ | $n$ | $\lambda_{gem.}$ | Korr. % | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I 1 | 0,00316 | 177,2 | 2478 | 129,5 | — | 129,5 |
| I 2 | 0,00404 | 143,0 | 1996 | 105,4 | — | 105,4 |
| I 3 | 0,00485 | 115,1 | 1608 | 88,9 | — | 88,9 |
| I 4 | 0,00599 | 92,4 | 1280 | 74,7 | — | 74,7 |
| II 1 | 0,0148 | 143,2 | 2099 | 137,5 | — | 137,5 |
| II 2 | 0,0165 | 129,1 | 1900 | 124,5 | — | 124,5 |
| II 3 | 0,0185 | 115,3 | 1695 | 113,0 | — | 113,0 |
| II 4 | 0,0290 | 71,4 | 1047 | 75,0 | — | 75,0 |
| III 1 | 0,0530 | 177,0 | 1224 | 213,6 | −0,1 | 213,4 |
| III 2 | 0,0585 | 162,5 | 1124 | 199,0 | −0,1 | 198,8 |
| III 3 | 0,0650 | 147,6 | 1020 | 187,9 | −0,1 | 187,7 |
| III 4 | 0,0723 | 132,2 | 900 | 171,3 | −0,1 | 171,1 |
| III 5 | 0,0792 | 120,7 | 835 | 163,6 | −0,1 | 163,4 |
| III 6 | 0,0895 | 107,0 | 740 | 149,0 | −0,1 | 148,9 |
| III 7 | 0,102 | 93,0 | 643 | 135,2 | −0,1 | 135,1 |
| III 8 | 0,113 | 83 1 | 575 | 126,0 | −0,1 | 125,9 |
| III 9 | 0,127 | 74,0 | 512 | 116,7 | −0,1 | 116,6 |
| III 10 | 0,145 | 64,1 | 443 | 105,5 | −0,2 | 105,3 |
| III 11 | 0,159 | 58,5 | 405 | 99,8 | −0,2 | 99,6 |
| III 12 | 0,183 | 51,3 | 355 | 89,8 | −0,3 | 89,5 |
| III 13 | 0,196 | 47,6 | 330 | 85,2 | −0,4 | 84,9 |

gibt den bei der Messung direkt erhaltenen Wert in Metern, $\lambda$ den auf $n = 100$, W. A. $= 1,15$ und blanken Draht korrigierten Wert. Tab. 7 gibt die hieraus sich ergebenden Werte für $f$, sowie die für gleiche Spulenform errechneten Werte $f_L$ aus der Lenzschen Formel II und $f_H$ aus der vorher genannten empirischen Formel $f = \frac{n}{2} \sqrt[3]{\frac{r}{2l}}$. Die beiden letzten Spalten

Tabelle 7.

| Spule | $2f$ | $2f_L$ | $2f_H$ | Fehler % | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $f_L$ | $f_H$ |
| I 1 | 0,730 | 0,645 | 0,462 | +13,2 | +58,0 |
| 2 | 0,738 | 0,670 | 0,500 | +10,2 | +47,6 |
| 3 | 0,772 | 0,685 | 0,532 | +12,7 | +45,0 |
| 4 | 0,809 | 0,702 | 0,570 | +15,2 | +41,8 |
| II 1 | 0,959 | 0,794 | 0,773 | +20,8 | +24,0 |
| 2 | 0,964 | 0 805 | 0,800 | +19,8 | +20,5 |
| 3 | 0,980 | 0,82 | 0,83 | +19,5 | +18,0 |
| 4 | 1,05 | 0,89 | 0,968 | +18,0 | + 8 5 |
| III 1 | 1,21 | 1,015 | 1,18 | +19,2 | + 2,5 |
| 2 | 1,225 | 1,03 | 1,22 | +19,0 | + 0,4 |
| 3 | 1,27 | 1,06 | 1,265 | +19,8 | + 0,4 |
| 4 | 1,295 | 1,08 | 1,31 | +19,9 | − 1,1 |
| 5 | 1,355 | 1,11 | 1,35 | +22,0 | + 0,4 |
| 6 | 1,39 | 1,135 | 1,405 | +22,5 | − 1,0 |
| 7 | 1,455 | 1,17 | 1,47 | +24,3 | − 1,0 |
| 8 | 1,515 | 1,20 | 1,52 | +26,5 | − 0,3 |
| 9 | 1,575 | 1,238 | 1,56 | +27,2 | + 1,0 |
| 10 | 1.645 | 1,28 | 1,65 | +28,2 | − 0,3 |
| 11 | 1,70 | 1,30 | 1,695 | +29,8 | − 0,2 |
| 12 | 1,745 | 1,36 | 1.785 | +27.7 | − 2,1 |
| 13 | 1,785 | 1,394 | 1,83 | +28,0 | − 2,4 |

geben die Abweichung des gemessenen Wertes von den errechneten in Prozenten.

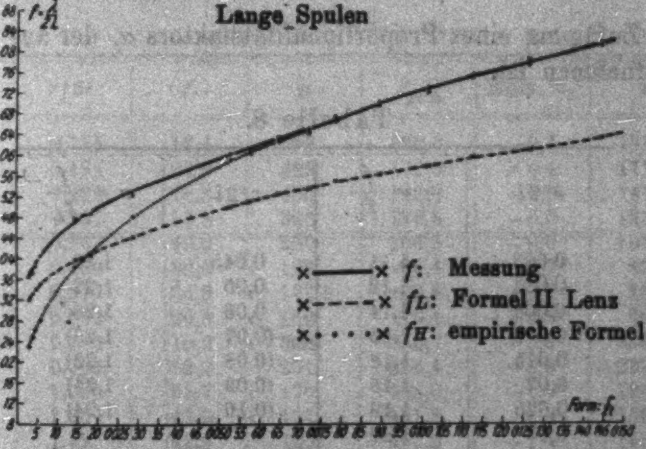


Fig. 6.

Fig. 6 gibt in graphischer Darstellung den Verlauf von $f$ nach den Messungen und den beiden Formeln. Der Vergleich von $f$ und $f_L$ zeigt eine dauernde Abnahme der Abweichung, je extremer die Spulenformen wird. Geiss hatte für $r/2l$ 0,1—0,01 eine konstante Abweichung von 18 Proz. gemessen und daraus die Richtigkeit der Formel unter Beifügung eines konstanten Faktors 1,18, gefolgert. Meine Messungen ergeben in diesem Gebiet im Mittel den gleichen Wert, aber die Ausdehnung des Meßbereichs bis 0,003 zeigt eine weitere Abnahme dieses Faktors bis auf 1,12, während er mit steigendem Formfaktor an der Grenze des Gültigkeitsbereichs der Formel $\left(\frac{r}{2l} = 0,15\right)$ den Wert 1,27 erreicht. Da die Formel abgeleitet ist für den Ausschnitt $2l$ aus einer unendlich langen Spule, so muß auch nach Lenz die wirkliche Eigenschwingung immer größer sein als die formelmäßig errechnete, die nur einen unteren Grenzwert gibt.

Die Messungen ergeben also für lange Spulen zwar keinen konstanten Proportionalitätsfaktor, aber einen mit der Formel annähernd parallelen Verlauf, mit Abweichungen, die zwischen 12 und 27 Proz. liegen. Für das Gebiet von $\frac{r}{2l} < 0,06$ wird daher die Eigenschwingung von Spulen erhalten aus der Näherungsformel IIa:

$$\frac{1}{f^2} = 2\ln\frac{2l}{r} - 2,058$$

unter Zufügung eines Proportionalitätsfaktors $\alpha$, der aus Tab. 8 zu entnehmen ist.

Tabelle 8.

| $r/2l$ | $\alpha = \frac{f}{f_L}$ | $r/2l$ | $\alpha = \frac{f}{f_L}$ |
|---|---|---|---|
| 0,003 | 1,11 | 0,045 | 1,22 |
| 0,005 | 1,12 | 0,05 | 1,22 |
| 0,008 | 1,14 | 0,06 | 1,23 |
| 0,010 | 1,15 | (0,07 | 1,23) |
| 0,015 | 1,18 | (0,08 | 1,23) |
| 0,02 | 1,19 | (0,09 | 1,24) |
| 0,025 | 1,19 | (0,10 | 1,24) |
| 0,03 | 1,20 | | |
| 0,035 | 1,20 | | |
| 0,04 | 1,21 | | |

Die empirische Formel beginnt mit sehr viel größeren Abweichungen, wird dann aber rasch genauer. Von 0,02 an liegt sie den Meßwerten näher als Formel II, von 0,06 an beträgt ihre Abweichung von *f* weniger als 1 Proz.

Die Korrekturen und damit die Unsicherheit der Meßwerte erreichen nur zuletzt 0,4 Proz.

### b) Mittelbereich.

Als Mittelbereich soll das Gebiet bezeichnet werden, daß zwischen den Gültigkeitsgrenzen der Lenzschen Formeln I und II, also zwischen den Werten 0,15 und 1,5 für $r/2l$ liegt. Ein Vergleich mit der Theorie war hier nicht möglich; es konnte sich nur darum handeln, in diesem praktisch wichtigsten Gebiet die Berechnung einer Eigenschwingung in einfachster Weise zu ermöglichen.

Tabelle 9.

| Spule | $n$ | $L$ | $2r$ | $2l$ | W.A. | $\frac{L}{n} \cdot 100$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| IV | 308 | 110,2 | 11,4 | 10,15 | 1,12 | 35,75 |
| V | 593 | 116,4 | 6,26 | 20,14 | 1,15 | 19,6 |

Tabelle 10.

| Spule | $r/2l$ | $L$ | $n$ | $\lambda_{\text{gem.}}$ | Korr. °/₀ | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| V 1 | 0,155 | 116,4 | 593 | 192,6 | −0,4 | 191,8 |
| 2 | 0,184 | 97,9 | 499 | 172,0 | −0,4 | 171,3 |
| 3 | 0,230 | 78,3 | 400 | 148,3 | −0,5 | 147,6 |
| 4 | 0,307 | 58,8 | 300 | 122,5 | −0,5 | 121,9 |
| 5 | 0,366 | 49,0 | 250 | 108,5 | −0,6 | 107,9 |
| 6 | 0,460 | 39,0 | 199 | 93,4 | −0,7 | 92,8 |
| 7 | 0,517 | 34,8 | 177,5 | 87,5 | −0,7 | 86,9 |
| 8 | 0,612 | 29,3 | 150 | 79,1 | −0,8 | 78,4 |
| IV 1 | 0,555 | 110,2 | 308 | 285,7 | −0,8 | 283,4 |
| 2 | 0,735 | 82,7 | 231 | 234,4 | −0,8 | 232,5 |
| 3 | 1,000 | 61,7 | 170 | 188,0 | −1,0 | 186,1 |
| 4 | 1,24 | 49,0 | 137 | 161,8 | −1,2 | 159,8 |
| 5 | 1,42 | 42,9 | 120 | 147,5 | −1,4 | 145,4 |
| 6 | 1,72 | 35,8 | 100 | 129,5 | −1,6 | 127,4 |
| 7 | 1,92 | 32,1 | 90 | 120,1 | −2,0 | 117,7 |
| 8 | 2,15 | 28,6 | 80 | 110,1 | −2,6 | 107,2 |
| 9 | 2,48 | 25,0 | 70 | 99,6 | −3,4 | 96,2 |
| 10 | 2,88 | 21,5 | 60 | 89,6 | −4,4 | 85,6 |
| 11 | 3,45 | 17,8 | 50 | 79,7 | −6,0 | 75,0 |

Tabelle 11.

| Spule | $2f$ | $2f_L$ | $2f_H$ | Fehler % | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $f_L$ | $f_H$ |
| V 1 | 1,64 | 1,30 | 1,69 | +26 | − 3,0 |
| 2 | 1,748 | 1,36 | 1,785 | +28 | − 2,1 |
| 3 | 1,886 | 1,45 | 1,925 | +30 | − 2,0 |
| 4 | 2,07 | 1,615 | 2,12 | +28 | − 2,4 |
| 5 | 2,20 | 1,87 | 2,25 | +18 | − 2,2 |
| 6 | 2,38 | 2,15 | 2,425 | +10,7 | − 1,8 |
| 7 | 2,496 | 2,285 | 2,52 | + 9,2 | − 1,0 |
| 8 | 2,675 | 2,45 | 2,67 | + 9,2 | + 0,2 |
| IV 1 | 2,57 | 2,37 | 2,58 | + 8,5 | − 0,4 |
| 2 | 2,81 | 2,635 | 2,84 | + 6,7 | − 1,0 |
| 3 | 3,02 | 2,905 | 3,14 | + 3,9 | − 3,8 |
| 4 | 3,26 | 3,09 | 3,37 | + 5,5 | − 3,3 |
| 5 | 3,39 | 3,17 | 3,54 | + 6,9 | − 4,2 |
| 6 | 3,56 | 3,33 | 3,76 | + 7,0 | − 5,8 |
| 7 | 3,67 | 3,41 | 3,90 | + 7,6 | − 5,9 |
| 8 | 3,75 | 3,49 | 4,05 | + 7,5 | − 7,4 |
| 9 | 3,85 | 3,59 | 4,25 | + 7,3 | − 9,4 |
| 10 | 3,99 | 3,69 | 4,47 | + 8,1 | −10,7 |
| 11 | 4,22 | 3,81 | 4,74 | +10,8 | −11,0 |

Es wurden wie vorher zwei Spulen, IV und V, kernlo dargestellt und damit 19 Beobachtungspunkte, IV 1—IV 11 V 1—V 8, erhalten. Tab. 9 gibt die Konstanten der beide Spulen, Tab. 10 die erhaltenen Meßwerte für $\lambda$. Tab. 11 gib wieder die entsprechenden Werte für $f$; $f_L$ bedeutet dabei fü $\frac{r}{2l} < 0{,}29$ den aus Formel II, für $\frac{r}{2l} > 0{,}29$ den aus Formel erhaltenen Wert, $f_H$ den Wert der empirischen Formel. Fig. zeigt wieder in graphischer Darstellung den Verlauf der ein zelnen Kurven.

Die Formel II zeigt naturgemäß immer größer werdend Abweichungen. Formel I nähert sich dagegen rasch den Meß werten und erreicht noch außerhalb ihres eigentlichen Gültig keitsbereichs bei $\frac{r}{2l} = 1{,}0$ ihre größte Annäherung an di Messung. Von hier ab steigt die Abweichung wieder an, au Gründen, die bei den kurzen Spulen besprochen werden müssen

Die empirische Formel liegt immer dicht über den Meß werten, bis $\frac{r}{2l} = 0{,}8$ mit 1—2 Proz. Abweichung. Dann steig sie rascher an, liegt aber noch an der Grenze des Mittel bereichs den Messungen wesentlich näher als Formel I.

Für das Gebiet von $0{,}06 < \frac{r}{2l} < 1{,}5$ gibt also die empirische Formel:

$$\lambda = \pi \cdot L \cdot \sqrt[3]{\frac{r}{2l}}$$

die besten Werte; die geringe Abweichung wird gegenüber der Größe der praktisch notwendigen Korrekturen nicht in Betracht kommen.

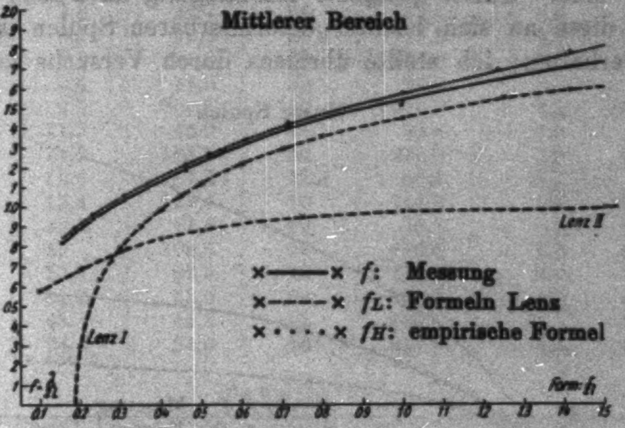


Fig. 7.

Die Korrekturen lagen bis zur Grenze des Mittelbereichs unter 1 Proz., so daß die Fehlergrenze wohl etwa ebenso hoch anzunehmen ist. Erst zuletzt wurden mit dem Sinken der Windungszahl unter 100 wesentlich größere Korrekturen notwendig.

### c) Kurze Spulen.

Wie bereits früher gesagt, weichen bei den kurzen Spulen die vorhandenen Beobachtungen am weitesten voneinander und von den Formelwerten ab. Alle störenden Nebeneinflüsse erreichen hier ihr Maximum, und auch das Ergebnis meiner Messungen zeigt nur, daß in diesem Gebiet eine allgemein gültige Formel überhaupt nicht gegeben werden kann.

Die geforderte Windungszahl von 100 ließ sich bei extrem kurzen Formen nicht mehr aufrecht erhalten, so daß bei kleinerem $n$ Korrekturen bis zu 7 Proz. nötig wurden, die aber nicht als zuverlässig richtig angesehen werden können. Der Abzug für Isolation erreichte zuletzt ebenfalls 6—7 Proz.

Den weitaus größten Einfluß hatte aber, wie bereits bei den Korrekturen angegeben, der Windungsabstand. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, maß ich zunächst das ganze Gebiet mit dem gleichen Windungsabstand 1,15 durch. Ich stellte dazu wie vorher 3 Spulen VI—VIII aus 0,3 mm emailisoliertem Kupferdraht her, deren Konstanten in Tab. 12 gegeben sind. Durch geeignete Aufhängung an Fäden wurden auch diese an sich leichter deformierbaren Spulen in Kreisform erhalten; ich stellte übrigens durch Versuche fest, daß eine elliptische Deformierung bis zu einem Achsenverhältnis von 9 : 10 noch kaum eine merkliche Verringerung der Eigenschwingung bewirkt. Tab. 13 gibt wieder die Messwerte, Tab. 14 die für $f$, $f_L$ nach der Lenzschen Formel I und $f_H$ der empirischen Formel. Fig. 8 gibt den Verlauf der Kurven bis zu $r/2l = 30$. $f$ gibt den auf Windungszahl 100, blanken Draht und Windungsabstand 1,15 korrigierten Wert.

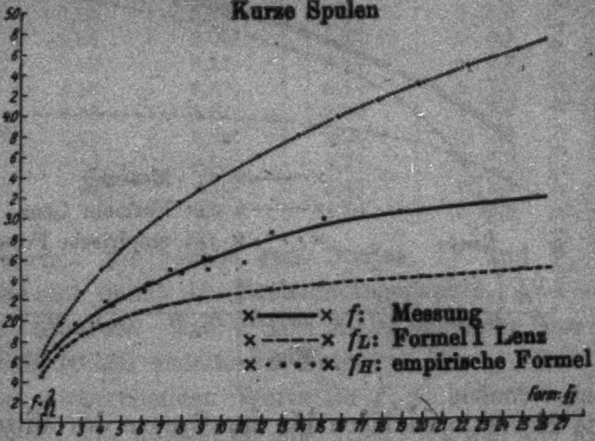


Fig. 8.

### Tabelle 12.

| Spule | $n$ | $L$ | $2r$ | $2l$ | W. A. | $\frac{L}{n} \cdot 100$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| VI | 104 | 62,5 | 19,11 | 3,54 | 1,16 | 60,0 |
| VII | 101 | 183,6 | 42,1 | 3,3 | 1,13 | 182,3 |
| VIII | 100 | 206,8 | 65,8 | 3,46 | 1,17 | 206,8 |

## Tabelle 13.

| Spule | $r/2l$ | $L$ | $n$ | $\lambda_{\text{gem.}}$ | Korr. % | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| VI 1 | 2,70 | 62,5 | 104 | 249,3 | – 1,3 | 246,1 |
| VI 2 | 4,31 | 40,1 | 67 | 179,9 | – 2,8 | 174,9 |
| VI 3 | 4,57 | 37,0 | 61,8 | 163,8 | – 3,6 | 157,9 |
| VI 4 | 5,25 | 32,0 | 53,2 | 148,7 | – 4,7 | 141,7 |
| VI 5 | 6,20 | 27,1 | 45 | 130,8 | – 6,3 | 122,6 |
| VII 1 | 6,40 | 133,6 | 101 | 640,0 | – 1,8 | 629,0 |
| VI 6 | 6,75 | 26,0 | 43,3 | 132,0 | – 6,9 | 122,9 |
| VII 2 | 7,5 | 112,6 | 85 | 562,0 | – 2,3 | 549,0 |
| VI 7 | 7,8 | 21,7 | 36 | 111,4 | – 8,0 | 102,5 |
| VI 8 | 8,1 | 22,0 | 36,6 | 117,3 | – 8,0 | 107,9 |
| VII 3 | 9,2 | 91,0 | 69 | 474,0 | – 3,5 | 458,0 |
| VI 9 | 9,4 | 18,0 | 30 | 96,9 | – 8,6 | 88,6 |
| VIII 1 | 9,5 | 206,8 | 100 | 1093,0 | – 2,1 | 1070,0 |
| VI 10 | 11,2 | 15,0 | 25 | 83,6 | – 9,1 | 76,0 |
| VIII 2 | 11,9 | 165,5 | 80 | 935,0 | – 3,0 | 907,0 |
| VI 11 | 12,6 | 14,2 | 23,6 | 89,1 | – 9,4 | 80,7 |
| VIII 3 | 15,8 | 124,4 | 60 | 746,0 | – 4,7 | 709,0 |
| VI 12 | 15,2 | 11,4 | 19 | 74,1 | – 9,8 | 67,3 |
| VIII 4 | 19 | 103,5 | 50 | 670,0 | – 6,4 | 627,0 |
| VIII 5 | 23,8 | 82,5 | 40 | 562,0 | – 8,6 | 514,0 |
| VIII 6 | 31,8 | 62,6 | 30 | 480,0 | – 9,8 | 433,0 |
| VIII 7 | 45 | 45,3 | 23 | 424,0 | – 11,2 | 377,0 |
| VIII 8 | 94 | 21,0 | 10 | 231,0 | – 8,2 | 212,0 |

## Tabelle 14.

| Spule | $2f$ | $2f_L$ | $2f_H$ | Fehler % | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $f_L$ | $f_H$ |
| VI 1 | 3,94 | 3,65 | 4,38 | + 8,0 | – 10,0 |
| 2 | 4,36 | 3,95 | 5,12 | + 10,4 | – 14,8 |
| 3 | 4,27 | 3,99 | 5,22 | + 7,0 | – 18,2 |
| 4 | 4,43 | 4,08 | 5,46 | + 8,6 | – 18,9 |
| 5 | 4,53 | 4,18 | 5,78 | + 8,4 | – 21,6 |
| VII 1 | 4,71 | 4,21 | 5,83 | + 11,8 | – 19,2 |
| VI 6 | 4,73 | 4,23 | 5,94 | + 11,8 | – 20,3 |
| VII 2 | 4,98 | 4,29 | 6,15 | + 16,1 | – 19,0 |
| VI 7 | 4,73 | 4,31 | 6,24 | + 9,8 | – 24,2 |
| 8 | 4,90 | 4,33 | 6,32 | + 13,2 | – 22,3 |
| VII 3 | 5,21 | 4,40 | 6,58 | + 18,4 | – 20,8 |
| VI 9 | 4,93 | 4,42 | 6,63 | + 11,5 | – 25,6 |
| VIII 2 | 5,18 | 4,43 | 6,65 | + 16,9 | – 22,1 |
| VI 10 | 5,07 | 4,51 | 7,03 | + 12,4 | – 27,8 |
| VIII 1 | 5,48 | 4,55 | 7,18 | + 20,4 | – 23,6 |
| VI 11 | 5,68 | 4,58 | 7,31 | + 24,0 | – 22,2 |
| VIII 3 | 5,71 | 4,69 | 7,89 | + 21,8 | – 27,7 |
| VI 12 | 5,95 | 4,68 | 7,79 | + 27,1 | – 23,6 |
| VIII 4 | 6,06 | 4,78 | 8,40 | + 26,7 | – 27,9 |
| 5 | 6,23 | 4,90 | 9,03 | + 27,2 | – 31,0 |
| 6 | 6,92 | 5,04 | 9,80 | + 37,2 | – 29,5 |
| 7 | 8,32 | 5,20 | 11,20 | + 60,0 | – 25,8 |
| 8 | 10,10 | 5,56 | 14,3 | + 81 | – 29,4 |

Die Abweichung der Formel I vom Meßwert, die bei $r/2l = 1$ mit 4 Proz. am kleinsten gewesen war, steigt immer stärker an und erreicht zuletzt etwa 30 Proz. Ebenso entfernen sich die Werte der empirischen Formel nach oben sehr rasch von der Meßkurve, die etwa in der Mitte zwischen denen der beiden Formeln verläuft. Die einzelnen Meßwerte sind wegen der Höhe der unsicheren Korrekturen hier sehr ungenau und streuen stark; für die gezeichnete Mittelwertskurve wird aber die Fehlergrenze kaum mehr als 2—3 Proz. betragen.

Bei geringerem Windungsabstand als 1,15 lagen die Meßpunkte höher, bei größeren tiefer als die Mittelkurve. Wie bei den Korrekturen (S. 41) bereits erwähnt, ist bei einem Windungsabstand von 3 bereits ungefähr die Grenze weiterer Abnahme, also mit genügender Annäherung unendlicher Windungsabstand erreicht (Fig. 5). Ich stellte daher einige Spulen mit einem Windungsabstand von etwa 3 her, um den Verlauf dieser unteren Grenzkurve zu messen. Wegen der hierbei nicht zu umgehenden kleinen Windungszahlen und einer gewissen Inkonstanz der Windungsabstände, die sich hier ohne das gegenseitige Halten der einzelnen Windungen nicht ganz vermeiden ließ, sind diese Zahlen sehr viel ungenauer als die vorherigen Messungen; sie können nur einen ungefähren Anhalt geben.

Tabelle 15.

| Spule | $r/2l$ | $L$ | $n$ | $\lambda_{\text{gem.}}$ | Korr. % | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| IX 1 | 1,73 | 35,0 | 35 | 130,5 | − 7,1 | 121,2 |
| 2 | 2,24 | 49,0 | 56 | 178,3 | − 4,1 | 171,1 |
| 3 | 2,9 | 37,6 | 43 | 144,0 | − 6,3 | 134,9 |
| 4 | 4,0 | 29,4 | 33 | 127,0 | − 7,5 | 117,5 |
| 5 | 10,8 | 41,3 | 25 | 192,4 | − 9,0 | 175,0 |
| 6 | 32,0 | 20,5 | 10 | 104,0 | − 6,4 | 97,4 |
| 7 | 46,5 | 14,4 | 7 | 83,2 | − 6,0 | 78,2 |
| 8 | 65 | 10,3 | 5 | 63,2 | − 5,0 | 60,0 |

Tab. 15 gibt diese Messungen mit großem Windungsabstand, Tab. 16 die daraus erhaltenen Werte für $f_\infty$, $f_L$ (Formel I) und $f$ aus der Mittelkurve der Messungen mit Windungsabstand 1,15. Es ergibt sich dabei eine auffallende Übereinstimmung der Werte für $f_\infty$ mit denen von $f_L$; die Abweichungen nach oben und unten liegen hier innerhalb der Fehler-

Tabelle 16.

| Spule | $2f_\infty$ | $2f_L$ | $2f$ | Abweichung °/₀ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $f_L$ | $f$ |
| IX 1 | 3,47 | 3,34 | 3,52 | + 3,9 | − 1,4 |
| 2 | 3,50 | 3,52 | 3,74 | − 0,4 | − 6,5 |
| 3 | 3,60 | 3,70 | 3,96 | − 2,7 | − 9,1 |
| 4 | 3,99 | 3,90 | 4,24 | 2.3 | − 6,0 |
| 5 | 4,24 | 4,49 | 5,36 | − 5,5 | − 21 |
| 6 | 4,75 | 5,04 | 6,6 | − 5,7 | − 28 |
| 7 | 5,43 | 5,21 | 8,4 | + 4,2 | − 36 |
| 8 | 5,82 | 5,31 | 9,2 | + 9,5 | − 38 |

grenze. Es scheint also, daß die Formel I die Eigenschwingung gibt für einen unendlich großen (etwa $> 3$) Windungsabstand. Die Abweichung von $f$ und $f_\infty$ steigt dagegen gleichmäßig weiter bis auf etwa 40 Proz.

Wie weit andererseits bei kleinerem Abstand der Windungen die Werte von $f$ über die gezeichnete Mittelkurve steigen, läßt sich schwer sagen. Ich konnte mit meinem Draht den Windungsabstand nur bis 1,31 verringern; Drude hat eine weitere Zunahme bis 1,09 festgestellt, aber seine absoluten Werte lassen sich wegen seiner zu kleinen Windungszahlen nicht direkt zum Vergleich heranziehen. Möglicherweise stellt die gegebene Kurve für $f_H$ den oberen, ebenso wie die für $f_L$ den unteren Grenzwert dar.

### 5. Zusammenfassung.

1. Bei Spulen, deren Höhe groß gegen ihren Durchmesser ist, wird die Eigenschwingung allein und eindeutig bestimmt durch ihre Form. Bei kurzen weiten Spulen wird neben der Form der Windungsabstand bestimmend.

2. Die von Lenz angegebene Formel II für lange Spulen (Gültigkeit für $\frac{r}{2l} < 0,15$)

$$f^2 = \sqrt{\frac{J_1(ix)\, H_1^{(1)}\, ix}{J_0(ix)\, H_0^{(1)}\, ix}}$$

liefert Werte für die Eigenschwingung, die von den gemessenen um einen Faktor $\alpha$ (Tab. 8) abweichen. Dieser Faktor steigt von 1,11 bis zur Grenze des Gültigkeitsbereiches der Formel auf 1,25.

3. Zur Prüfung der von Lenz für kurze Spulen $\left(\frac{r}{2l} > 1{,}5\right)$ gegebenen Formel I:

$$f = \frac{\pi}{H}\sqrt{2 \ln \frac{16r}{l} - \frac{7}{2}}$$

fehlen die Grundlagen, da die Formel eine Verschiedenheit des Windungsabstandes nicht berücksichtigt und eine eindeutige Bestimmung der Eigenschwingung aus der Spulenform in diesem Gebiet nicht möglich ist.

4. Bei kurzen Spulen ist die Eigenschwingung nach unten begrenzt durch den Fall sehr großen Windungsabstandes (etwa $> 3$). Diese untere Grenzkurve wird annähernd durch die Lenzsche Formel I gegeben. Verkleinerung des Windungsabstandes erhöht die Welle in der in Fig. 5 gegebenen Weise; die Abweichung steigt dabei progressiv mit dem Formfaktor $r/2l$.

5. Der Einfluß der Drahtisolation ist bei langen Spulen unmerklich; er steigt mit dem Formfaktor rasch an.

6. Windungszahlen zwischen 100 und 20 erhöhen die Eigenwelle; über 100 ist keine Änderung mehr nachzuweisen.

7. In dem Gebiet $0{,}06 < \frac{r}{2l} > 1{,}0$ werden die Eigenschwingungen gegeben durch die Formel:

$$\lambda = \pi \cdot L \cdot \sqrt{\frac{r}{2l}},$$

die für blanken Draht, Windungszahl 100 und Windungsabstand 1,15 gilt.

8. Die für freischwingende Spulen geltenden Werte der Eigenschwingung dürfen auf geschlossene Schwingungskreise nicht ohne weiteres übertragen werden.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1921/22 im Physikalischen Institut der Universität München ausgeführt. Hrn. Geheimrat W. Wien schulde ich besonderen Dank für seine Anregung und dauernde Unterstützung, ebenso Hrn. Prof. Rau und Hrn. Dr. Rüchardt für häufige Ratschläge und Hilfe.

(Eingegangen 26. Oktober 1923.)

## 3. *Die optischen Konstanten chemisch reiner, undurchsichtiger durch Kathodenzerstäubung hergestellter Metallschichten;*

### *von Karl Lauch.*

(Auszug aus der Leipziger Dissertation.)

### Einleitung.

Die optischen Eigenschaften einer Metallschicht lassen sich aus ihrem Brechungsindex $n$, dem Absorptionsindex $\varkappa$, ihrem Absorptionskoeffizienten $k$ und dem Reflexionsvermögen $R$ ersehen, aus denen der Haupteinfallswinkel $\bar{\varphi}$ und das Hauptazimut $\bar{\psi}$ errechnet werden können.

Bei durchsichtigen Schichten, die vielfach den Gegenstand eingehender Untersuchungen gebildet haben, erfolgte die Einzelbestimmung dieser Größen, der sogenannten optischen Konstanten, im durchgehenden Lichte aus Intensitätsbeobachtungen[1] ($k$); durch Polarisationsmessungen ($n$ und $k$)[2] oder durch die Kundtsche Prismenmethode[3] ($n$). In neuerer Zeit haben Statescu[4] aus Beobachtungen im reflektierten und Försterling[5] auf Grund einer von ihm für dünne Schichten aufgestellten Theorie aus Messungen im reflektierten und durchfallenden Lichte die optischen Konstanten und Hauptwinkel gefunden. Als wesentlichstes Resultat aller dieser Arbeiten hat sich ergeben, daß bei gleicher Reinheit der Metallspiegel die optischen Parameter insofern eine Funktion der Schichtdicke sind, als mit wachsender Schicht $n$ abnimmt und $\varkappa$ größer wird. Erst von einer gewissen Stärke an, die für Silber[1]) 105, Gold 100, Platin 90 und Kupfer[1]) 50 $\mu\mu$ beträgt, nähern sich die gefundenen Zahlen den für massives Metall gültigen Werten.

---

[1] E. Wernicke, Pogg. Ann. Erg.-Bd. 8. S. 65. 1878; R. Hagen und H. Rubens, Ann. d. Phys. 8. S. 432. 1902; Drudes Ann. 1. S. 352. 1900.

[2] W. Betz, Ann. d. Phys. 18. S. 590. 1905.

[3] A. Kundt, Wied. Ann. 34. S. 469. 1888; D. Shea, Wied. Ann. 47. S. 202. 1892.

[4] C. Statescu, Ann. d. Phys. 33. S. 1032. 1910.

[5] N. Galli u. K. Försterling, Gött. Nachr. 1911.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Bestimmung der optischen Konstanten und Hauptwinkel chemisch reiner Silber-, Gold-, Platin-, Kupfer- und Nickelschichten, die durch kathodische Zerstäubung auf Glas niedergeschlagen wurden. Zum Vergleich sind auch absichtlich verunreinigte Schichten hergestellt worden. Weiterhin wird die Frage geprüft, ob ein wesentlicher Unterschied in den Werten chemisch oder galvanisch gewonnener Spiegel gegenüber den durch Kathodenzerstäubung erzeugten Schichten besteht und ob letztere als massives Metall oder als Oberflächenschichten aufzufassen sind.

Da es sich um undurchsichtige Schichten handelt, konnte die Bestimmung der genannten Größen nur aus Beobachtungen im reflektierten Lichte erfolgen, und zwar wurde sie durch Messung der relativen Phasendifferenz und des relativen Amplitudenverhältnisses ausgeführt. Hierbei erhält man die optischen Parameter nicht unabhängig voneinander; diese Methode hat indessen außer ihrer großen Genauigkeit den Vorteil, daß sie jeden Wert einzeln zu berechnen gestattet, während man durch Bestimmung der absoluten absorbierten Intensität oder der absoluten reflektierten Intensität nur die Kombination $k = n \cdot \varkappa$ erhält, und die Messung der absoluten Phasendifferenz mit zu großen Versuchsfehlern verknüpft ist.

Der erste Teil der Arbeit erläutert die Technik der Kathodenzerstäubung, der zweite Teil beschreibt die optische Apparatur und enthält die Meßergebnisse sowie daran anschließende Betrachtungen.

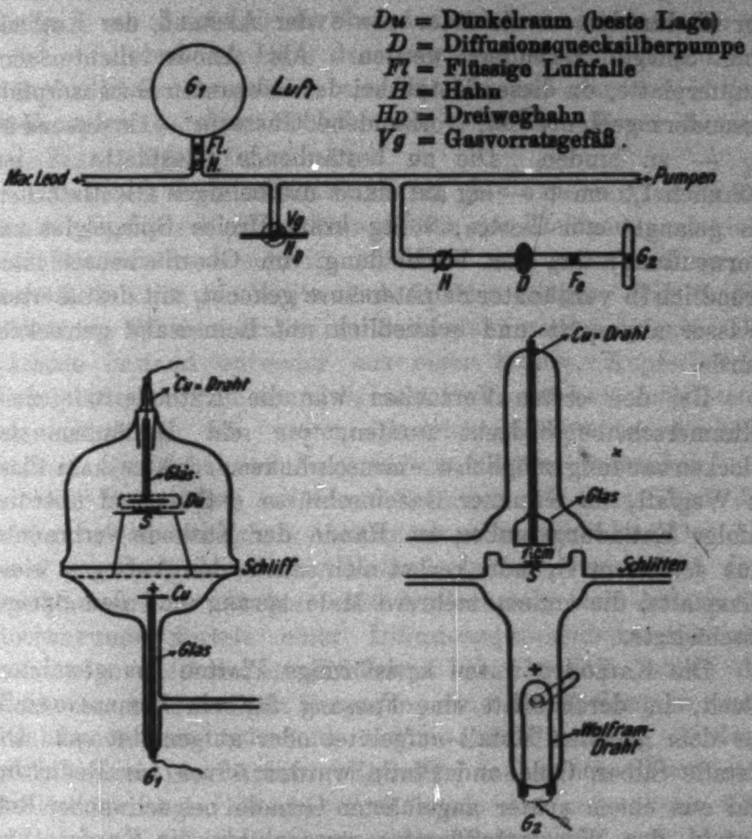
## I. Teil: Die Technik der Kathodenzerstäubung.

Das Zerstäubungsgefäß (vgl. Fig. 1, $G_1$) bestand aus einer helmförmigen, auf einen tellerartigen Untersatz aufgeschliffenen Glasglocke, in der sich ein Vakuum von 0,0004 mm mehrere Tage konstant hielt. Zum Dichten des Schliffes sowie aller

---

[1]) W. Planck, Phys. Zeitschr. 15. S. 563. 1914; H. Fritze, Ann. d. Phys. 47. S. 777. 1915.

Hähne wurde Fett nach Angabe von F. **Rother**[1]) verwendet. Vor der Glocke befand sich zum Abfangen etwa vorhandener Quecksilber- und Fettdämpfe eine Flüssige-Luftfalle, hinter dieser konnte durch einen Hahn die Glocke während der Zerstäubung von den Pumpen abgesperrt werden. Zum Messen des Druckes diente ein Mac Leod, das bis zu $10^{-6}$ mm abzulesen gestattete. Evakuiert wurde durch eine Gaedeölpumpe in Verbindung mit einer rotierenden Gaedequecksilberpumpe. Die Stromzuführungen der Elektroden bildeten 4 mm starke


Du = Dunkelraum (beste Lage)
D = Diffusionsquecksilberpumpe
Fl = Flüssige Luftfalle
H = Hahn
HD = Dreiweghahn
Vg = Gasvorratsgefäß.
G1
Luft
Fl.
H.
Mac Leod
Pumpen
Vg
HD
H
D
Fl
G2
Cu-Draht
Glas
Du
S
Schliff
+
Cu
Glas
G1
Cu-Draht
Glas
1 cm
S
Schlitten
+
Wolfram-Draht
G2

Zerstäubungsanlage.

Fig. 1.

---

[1]) F. **Rother**, D. Opt. Wochenschrift 7. S. 578. 1921.

Kupferdrähte, die gegen Zerstäuben durch Röhren aus Jenaer Hartglas, das selbst beim starken Glühen der Kathode nicht verdampfte, geschützt waren. Am freien Ende eines jeden Drahtes befand sich ein 3 mm Gewinde zum Aufschrauben der Elektroden. Durch Zwischenstücke konnte der Abstand der Elektroden voneinander sowie der Abstand der Kathode vom Spiegel verändert werden. Als Anode diente eine Kupferplatte, da dieses Metall bei der bekannten Gasabsorption besonders geeignet ist, vorhandene Gasreste — insbesondere $O_2$ — zu binden. Die zu bestäubende Glasplatte — gewöhnlich 1,5 cm Φ — lag auf einem dreibeinigen Glastischchen. Es gelangte nur bestes, völlig kratzenfreies Spiegelglas zur Verwendung, das zur Vermeidung von Oberflächenschichten gründlich in verdünnter Salpetersäure gekocht, mit destilliertem Wasser abgespült und schließlich mit Leinewand getrocknet wurde.

Bei den ersten Versuchen war die Kathode mit einer Glimmerscheibe bedeckt worden, um ein Bestäuben der Glockenwandung möglichst einzuschränken. Später kam diese in Wegfall, da Glimmer Gaseinschlüsse enthält und überdies infolge Entladungsfunken am Rande der Kathode verbrannte. Aus letzterem Grunde verbot sich auch das Auflegen einer Glasplatte, die zudem mehrere Male sprang und den Spiegel beschädigte.

Die Kathoden waren kreisförmige Platten aus gewalztem Blech, in deren Mitte eine Fassung für ein 3 mm-Gewinde aus dem gleichen Metall aufgelötet oder aufgenietet saß. Die Metalle Silber, Gold und Platin wurden öfters zur Reduktion und aus einem später angeführten Grunde bei schwacher Rotglut in der Wasserstoffflamme ausgeglüht; die Kupfer- und Nickelkathoden abgeschmirgelt und abgewischt.

Vor Beginn jeder Zerstäubung wurde zur Kondensation der Fettdämpfe mit flüssiger Luft gekühlt, bis über den Meßbereich des Mac Leod evakuiert und nach dreimaligem Durchspülen der Glocke mit elektrolytisch gewonnenem Wasserstoff nach Niese[1]), dessen Reinheit durch Spektraluntersuchung verbürgt war, das passende Zerstäubungsvakuum eingestellt.

---

[1]) G. Niese, Phys. Zeitschr. 24. 1923.

Im Anfang der Entladung lag auf der Spiegelplatte ein mit Eisenstückchen beschwertes Glimmerblättchen, das nach einigen Minuten Zerstäubungsdauer magnetisch weggezogen wurde.

Um den schädigenden Einfluß des Fettes und der Gasreste, die an den Glockenwänden haften, vollständig zu beseitigen; um gleichsam darüber Aufschluß zu erhalten, bis zu welcher Reinheit mit Hilfe der eben beschriebenen Anordnung Metallschichten hergestellt werden können, wurde ein Zerstäubungsgefäß ohne Schliffe von folgender Form benutzt (vgl. Fig. 1, $G_2$).

An einem 6 cm weiten Glasrohr, das oben und unten die bereits geschilderten Zuführungen für die Elektroden enthielt, befanden sich senkrecht in der Mitte zwei gegenüberliegende Ansätze von 3 cm Weite und 10 cm Länge. Die Anode bildete ein Wolframdraht, der ausgeglüht werden konnte. Die Kathode bestand entweder aus einer Silber-, Kupfer- oder Nickelplatte von 2 cm Φ und 0,5 mm Dicke mit hart aufgelöteter 3 mm Fassung. Ein weiter Glastrichter über der Kathode schützte die Glockenwandung vor zu starkem Bestäuben.

Der Spiegel lag auf einem Schlitten aus Glasstäben, der in die beiden seitlichen Ansätze eingeführt wurde. Der Abstand des Spiegels von der Kathode betrug 1 cm. Nach dem Zuschmelzen der Ansätze und Evakuierung der Anlage auf Hochvakuum mittels einer Diffusionsquecksilberpumpe mit rotierendem Lichtbogen (3,5 Amp. bei 110 Volt) wurde die Glocke zur vollständigen Entgasung eine Stunde lang in einem darübergestülpten Asbestofen auf etwa 300° erhitzt. Alsdann erfolgte nach mehrmaligem Einleiten von reinem Wasserstoff die Zerstäubung. Flüssige Luft sowie die anfängliche Zerstäubung auf Glimmer kamen selbstverständlich auch hier in Anwendung. Am Schluß wurde langsam trockene Luft eingelassen, ein Ansatz aufgesprengt, der Spiegel herausgenommen und sofort optisch untersucht.

Da die Kathoden nicht aus der Glocke genommen werden konnten, wurde die Anlage, auch wenn sie nicht in Benutzung war, dauernd mit flüssiger Luft gekühlt, um die geringsten Einwirkungen von Quecksilberdämpfen auszuschalten.

Den zum Zerstäuben verwendeten Gleichstrom lieferten zwei hintereinandergeschaltete Hochspannungsdynamomaschinen von zusammen 10000 Volt Höchstspannung. Der Stromkreis enthielt außer einem Milliamperemeter und einem Mult-Ohmwiderstand eine Hörnersicherung und einen Schalter, an den Elektroden lag ein elektrostatisches Voltmeter. Spannung und Stromstärke wurden durch das Vakuum und die Erregung der Maschine reguliert.

Der Crookessche Dunkelraum befand sich meist nahe am Spiegel, parallel zur Kathode. Bei dieser Lage zerstäubte das Metall am gleichmäßigsten und raschesten. Zu große Nähe des Dunkelraumes oder starke Wölbung läßt den Spiegel zu heiß und matt werden. Beim Gebrauch viereckiger Glasplatten treten in der Schicht mitunter diagonale Streifen geringerer Dicke auf, runde Glasscheiben sind daher vorzuziehen. Zur Gewinnung eines gleichmäßig dicken Niederschlages muß der zu bestäubende Gegenstand immer kleiner als die Kathode gewählt werden, im entgegengesetzten Falle nimmt die Dicke nach dem Rande zu rasch ab. Bei sehr geringem Abstand zwischen Spiegel und Kathode geht die Zerstäubung hauptsächlich nur vom Rande der Kathode aus.

Unter allen Metallen war die Herstellung äußerlich einwandfreier Silber- und Goldschichten deshalb am schwierigsten, weil infolge der starken Erwärmung und des niedrigen Schmelzpunktes der Kathode (Silber 961°: Gold 1064°) die Schichten sehr oft matte Stellen aufwiesen. Inhomogenitäten des Materials, vor allem an der Nietstelle, trugen gleichfalls zu diesem Übelstand bei, den erst längeres Ausglühen der Elektrode etwas zu beheben vermochte.

Um der Kathode Zeit zur Abkühlung zu lassen, wurde mit Unterbrechung zerstäubt, dadurch beanspruchte ein Spiegel 3—4 Stunden Herstellungszeit.

Im Gegensatz zu anderen Arbeiten gelang die Gewinnung guter Platin-, Kupfer- und Nickelschichten ohne weiteres.

Reine dünne Silberspiegel zeigten im durchfallenden Lichte eine blaue Farbe, an den schwächsten, weit von der Kathode entfernten Stellen waren sie rotdurchsichtig. Verschiedene Beobachter halten rotes Silber für oxydhaltig. Wegen der peinlichen Sauberkeit, mit der diese Schichten hergestellt wurden, muß diese Annahme als unbegründet angesehen werden, überdies weisen dünne Schichten verunreinigten Silbers immer eine gelbe Farbe auf. Platin war in der Durchsicht grau, Kupfer grün mit einem Stich ins Gelbe, Nickel graubraun. Gold erschien immer grün, blaues Gold, wie es Betz[1]) und Rumpelt[2]) durch Veränderung des Abstandes zwischen Kathode und Spiegel erhielten, trat niemals auf.

Eine katalytische Wirkung des Platins beim Einlassen von Luft konnte nur einmal beobachtet werden. Das Ausbleiben dieser Erscheinung ist sicher auf Fehlen des Sauerstoffs während der Zerstäubung zurückzuführen.

Mehrere Spiegel der verschiedenen Metalle bekamen nach kurzem Liegen an der Luft durch Lösen der Schicht von der Unterlage ein mattes und durchlöchertes Aussehen. Ließ man einen Spiegel mehrere Stunden in der Glocke liegen und bestäubte ihn dann von neuem, so wurde die Schicht ebenfalls regelmäßig matt. Der Grund dieser Vorgänge ist wohl in Spannungsänderungen des niedergeschlagenen Metalls zu suchen.

Silber- und Goldschichten hafteten beim Wegwischen auf Spiegelglas sehr wenig, verunreinigt überhaupt nicht; Platin-, Kupfer- und Nickelbeschläge meistens sehr fest. Von geblasenem Glase — Kolben — waren alle Metalle nur sehr schwer zu entfernen. Diese Tatsachen zeigen sich bekanntlich auch bei der chemischen Versilberung.

Jedes Metall zerstäubte am raschesten in Stickstoff, wobei auch regelmäßig schöne Schichten gewonnen wurden; weniger schnell in Luft, am langsamsten in Wasserstoff. Zu Anfang jeder Zerstäubung machte sich ein Anstieg des Vakuums bemerkbar, der bei Platin und Kupfer am stärksten auftrat. Die größte Zerstäubungsgeschwindigkeit besaß Kupfer, die geringste Nickel. Aus den unten angeführten Zerstäubungszeiten einen Schluß auf die Geschwindigkeiten ziehen zu wollen, wäre verfehlt, da die Dicke, bei der die Schicht undurchsichtig wurde, nicht allein von der Zerstäubungsdauer, sondern auch von der Lichtabsorption des Metalls abhängt. Verschiedener Abstand der Elektroden änderte an der Geschwindigkeit nichts, ebenso beschleunigte Glühen der Kathode den Vorgang nur wenig.

Auf Grund aller Erfahrungen ergab sich zur Erzielung schöner Spiegel für jedes Metall die folgende Regel:

---

1) W. Betz, a. a. O.

2) H. Rumpelt, Diss., Leipzig 1908.

Niedriges Vakuum (0,9—0,1 mm), niedrige Spannung (800—3000 Volt), große Stromstärke, die natürlich durch die Größe der Kathode bedingt ist, Dunkelraum nahe Spiegel — etwa $^1/_3$ des Abstandes zwischen Schicht und Kathode — und nicht gewölbt. Je höher der Schmelzpunkt der Kathode liegt, um so höher kann man Vakuum und Spannung wählen.

Im besonderen ergaben sich für die untersuchten Metalle folgende Daten (vgl. Tab. I):

Tabelle I.

| Gas | Metall | Durchm. der Kathode cm | Spannung Volt | $i$ Milli-Amp. | $p$ mm Hg | Abstand des Spiegels cm | $t$ Min. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| reiner | Silber | 2 | 800 | 25 | 0,6 | 1 | 5 |
| $H_2$ | „ | 19 | 2300 | 50 | 0,2 | 2 | 20 |
| „ | Gold | 6 | 850 | 45 | 0,6 | 2 | 19 |
| „ | Platin | 5 | 1400 | 38 | 0,2 | 2 | 10 |
| „ | Kupfer | 2,5 | 800 | 35 | 0,6 | 2,5 | 9 |
| „ | Nickel | 2 | 1400 | 40 | 0,2 | 2,5 | 10 |
| Stickstoff | Silber | 5 | 1600 | 28 | 0,2 | 2 | 12 |
| „ | Gold | 6 | 1500 | 40 | 0,8 | 2,5 | 9 |
| „ | Platin | 5 | 2500 | 30 | 0,2 | 2 | 7 |

## II. Teil: **Die optische Apparatur.**

Der optische Aufbau setzte sich im wesentlichen aus der Lichtquelle $l_i$, einer Quarzquecksilberlampe von **Heraeus** (3,5 Amp., 220 Volt) und einem Präzisionspolarisationsspektrometer von **Fueß**, Charlottenburg, zusammen (vgl. Fig. 2).

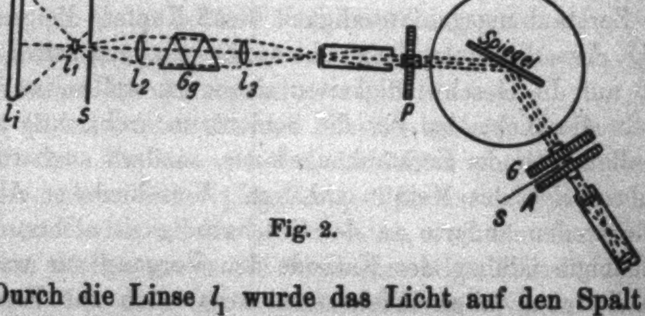


Fig. 2.

Durch die Linse $l_1$ wurde das Licht auf den Spalt $s$ von 1,5 mm Breite geworfen. Das Geradsichtprisma $G_g$ zerlegte das aus $s$ austretende und durch $l_2$ parallel gemachte Lichtbündel spektral. Für die Beobachtungen kamen nur die Linien

5461 Å.-E., grün, und 5769 Å.-E., gelb, in Betracht, die rote und die blaue Linie (6152 bzw. 3902) erwiesen sich als zu lichtschwach. Die Linse $l_3$ warf das nunmehr monochromatische Licht durch eine Revolverblende, die ein mehr oder weniger breites Lichtbündel auszusondern gestattete, in das Kollimatorrohr des Spektrometers. Es wurde die kleinste Blendenöffnung vom Durchmesser 1 mm verwendet. Nach Passieren des Polarisators $P$ unter dem Azimut 45° und nach der Reflexion am Spiegel gelangte das jetzt elliptisch polarisierte Licht durch den Sénarmont-Glimmerkompensator $G$, die Savartsche Platte $S$ und den Analysator $A$ ins Beobachtungsfernrohr. Polarisator wie Analysator bestanden aus je einem Glan-Thompsonschen Prisma mit geraden Endflächen.

Die Berechnung der optischen Konstanten aus Phasendifferenz $\Delta$ und Azimut $\psi$ bei beliebigem Einfallswinkel $\varphi$ erfolgte mit Hilfe der strengen Formeln der Metalloptik, wie sie von Wiener[1]) zusammengestellt worden sind. (Näheres findet sich in der Dissertation.)

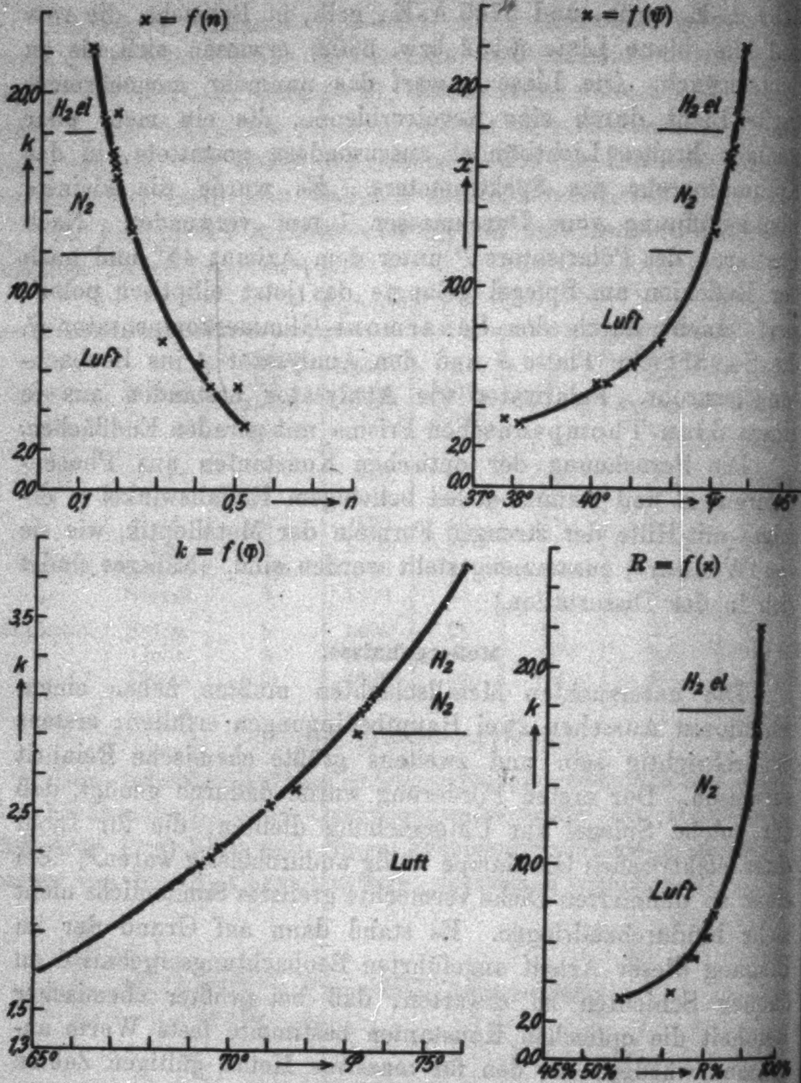
### Meßergebnisse.

Die untersuchten Metallschichten mußten neben einem fehlerlosen Aussehen zwei Hauptbedingungen erfüllen; erstens undurchsichtig sein und zweitens größte chemische Reinheit aufweisen. Der ersten Forderung wurde dadurch genügt, daß nur solche Spiegel zur Untersuchung dienten, die für Licht einer elektrischen Glühlampe völlig undurchlässig waren.[2]) Bei einer so definierten Dicke vermochte grellstes Sonnenlicht nicht mehr hindurchzudringen. Es stand dann auf Grund der im Eingang dieser Arbeit angeführten Beobachtungsergebnisse an dünnen Schichten zu erwarten, daß bei größter chemischer Reinheit die optischen Konstanten bestimmte feste Werte annehmen würden, die den für massives Metall gültigen Zahlen nahezu gleich wären. Durch Zerstäubung in Luft, dem in Bomben käuflichen Wasser- und Stickstoff (etwa 95 Proz. Reinheit), sowie in reinstem Wasserstoff war es möglich, den Einfluß schwacher Oxydbildung festzustellen. Die Kurven auf Fig. 3

---

[1]) O. Wiener, Abhdlg. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss., Nr. 5, 1908.

[2]) Auf diese Weise wurde während der Zerstäubung die Stärke des Spiegels beurteilt.



Silber λ = 5460 Å.-E.

Fig. 8.

für Silber[1]) zeigen, daß ein direkter funktionaler Zusammenhang zwischen den Konstanten und Hauptwinkeln bei ver-

---

1) Der Übersichtlichkeit wegen sind nur die Silberkurven gezeichnet worden. Für die übrigen Metalle verlaufen sie ähnlich.

schiedenen Reinheitsgraden besteht. Es ergibt sich im besonderen, daß man denjenigen Spiegel als den reinsten anzusprechen hat, der das kleinste $n$ aufweist. In den Tabellen sind alle diejenigen Werte durch einen Stern * hervorgehoben worden, die neben kleinem $n$ zugleich das größte $k$, $\bar{\varphi}$ und $\bar{\psi}$ besitzen. Vergleicht man diese Zahlen für gelbes Licht mit den Drudeschen und für grünes Licht mit den von Minor an chemischen Spiegeln erhaltenen, so ergibt sich bei allen Metallen nur eine bedeutende Annäherung, jedoch nicht die erwartete Übereinstimmung. Indessen bewegen sich, abgesehen vom Nickel, die vorhandenen Abweichungen der $n$ und $R$ insofern in günstigem Sinne für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Spiegel, als jedesmal $n$ kleiner ist, $R$ dagegen größer oder innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Die Werte der $k$ bleiben jedoch bedeutend hinter den an massiven Metallen gefundenen zurück, ein Umstand, auf den bereits Hagen und Rubens hingewiesen haben. Ebenso läßt die Gegenüberstellung der Hauptwinkel erkennen, daß bei allen Metallen $\bar{\varphi}$ vermindert ist, während auf Grund der Erfahrungen an massiven Metallen bei größerer Reinheit das Gegenteil eintreten müßte, dagegen $\bar{\psi}$ nicht beträchtlich abweicht.

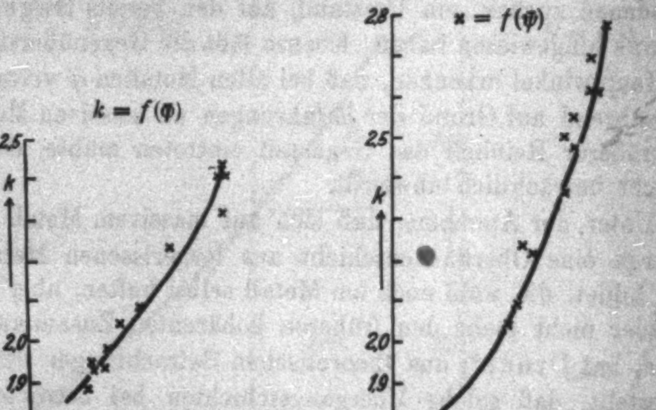
Unter der Annahme, daß sich auf massivem Metall durch Polieren eine Oberflächenschicht aus losgerissenen Metallteilchen bildet, die wohl noch am Metall selbst haften, aber untereinander nicht mehr den früheren kohärenten Zusammenhang haben, hat Drude[1]) aus theoretischen Betrachtungen den Satz aufgestellt, daß solche Übergangsschichten bei beträchtlicher Dicke den Haupteinfallswinkel $\bar{\varphi}$ stark verkleinern, das Hauptazimut $\bar{\psi}$ dagegen ziemlich ungeändert lassen.

Bei Drude handelt es sich um massives Metall mit übergelagerter Schicht, und es ist deshalb nicht angängig, diesen Satz ohne weiteres auf zerstäubte Schichten auszudehnen, bei denen man es, wie es auf den ersten Blick scheint, nur mit dem Metall selbst zu tun hat. Aber sicher wird bei Drude die Verkleinerung des $\bar{\varphi}$ in erster Linie auf den gelockerten Zusammenhang der einzelnen Teilchen zurückzuführen sein. Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkte durch Zerstäubung

---

1) P. Drude, Wied. Ann. 39. S. 492. 1890.

gewonnene Schichten, so ist einleuchtend, daß die Teile eines Sedimentproduktes nicht dieselbe enge Lagerung haben werden wie im massiven Metall. Hierzu tritt noch eine Auflockerung der Schicht durch Gas, das die Partikel beim Durchfliegen des Entladungsraumes okkludiert haben. Bekanntlich haben mehrere Beobachter1) beim Glühen durch Zerstäubung erzeugter Spiegel einen Gewichtsverlust durch Gasabgabe konstatiert. Houllevigue2) hat das blau durchscheinende Gold als eine labile Verbindung des Goldes mit Wasserstoff nachgewiesen, und wahrscheinlich liegt bei rotem Silber das Gleiche vor. Leithäuser3) berichtet von seinen Zerstäubungen, daß an den Stellen, wo die Kathodenstrahlen nicht hingelangten, in dünnen Schichten rotes Silber auftrat, weil keine Reduktion durch diese Strahlen stattfinden konnte. Dasselbe wurde auch im Verlauf dieser Arbeit wahrgenommen.



Kupfer $\lambda$ = 5460 Å.-E. bei gleicher Reinheit der Schicht.

Fig. 4.

Somit ist die Verkleinerung des Haupteinfallswinkels und die geringe Abweichung des Hauptazimuts ohne weiteres aus der geringeren Kohärenz der einzelnen Metallpartikel zu erklären. Infolge der funktionalen Beziehung zwischen $k$ und $\overline{\varphi}$ in Fig. 4 für chemisch reines Kupfer folgt, daß die Ver-

---

1) W. Betz, a. a. O.

2) L. Houllevigue, Journal de phys. 4. s. t VI. p. 596. 1907.

3) G. Leithäuser, Zeitschr. f. Instrumentenk. 28. S. 118. 1908.

kleinerung des *k* ebenfalls auf dem gelockerten Gefüge der Schicht beruht. Mit dieser Erklärung steht in Einklang, daß auch chemische Schichten ein geringeres *k* und $\bar{\varphi}$ besitzen (s. Tabelle: Cu. $\lambda = 589$).

Alle *k* der durch einen Stern gekennzeichneten Spiegel sind Maximalwerte. **Fritze** und **Planck** haben an dünnen Silber- und Kupferschichten, die durch Kathodenzerstäubung hergestellt waren, bei einer Dicke von ungefähr 90 bzw. 40 $\mu\mu$, wo eine durchgehende Betrachtung gerade noch möglich war, gleichfalls ein Maximum der *k* wahrgenommen. Aus der folgenden Tabelle ergibt sich eine annähernde Übereinstimmung der in dieser Arbeit gefundenen Zahlen mit den ihrigen.

**Silber.** $\lambda = 5460$ Å.-E.

| *d* in $\mu\mu$ | Fritze | | Lauch | |
|---|---|---|---|---|
| | *n* | *k* | *n* | *k* |
| 89,8 | 0,32 | 3,28 | 0,178 | 3,06 |
| 93,7 | 0,24 | 3,19 | 0,168 | 3,14 |
| 105,0 | 0,19 | 3,07 | 0,166 | 3,18 |

**Kupfer.** $\lambda = 5460$ Å.-E.

| *d* in $\mu\mu$ | Fritze | | Planck | Lauch | |
|---|---|---|---|---|---|
| | *n* | *k* | *n* | *n* | *k* |
| 13,7 | 1,50 | 2,25 | 1,07 | 1,28 | 2,31 |
| 20,2 | 1,45 | 2,33 | 1,00 | 1,07 | 2,40 |
| 37,2 | 1,26 | 2,40 | 0,99 | 0,96 | 2,41 |
| 40,1 | 1,23 | 2,40 | 0,98 | 0,94 | 2,40 |
| 44,8 | 1,13 | 2,20 | 0,97 | 0,90 | 2,43 |
| | | | | 0,80 | 1,93 |

Wegen der Undurchsichtigkeit der hier benutzten Spiegel ist eine völlige Übereinstimmung nicht zu erwarten. Dickenmessungen wurden im Laufe dieser Arbeit nicht vorgenommen, da sie zur Berechnung der Konstanten nicht nötig waren. Die angeführten optischen Konstanten dieser Arbeit entsprechen daher nicht den von **Fritze** und **Planck** angegebenen Schichtdicken. Dem Vergleich liegt lediglich die Tatsache zugrunde, daß die Spiegel der beiden Beobachter nur schwach durchsichtig waren. Selbstverständlich waren die Niederschläge nicht alle gleich dick, oftmals wurde länger zerstäubt als zur

Erreichung eines gerade undurchsichtigen Spiegels unbedingt erforderlich war.

In den Tabellen (Anhang) findet man bei jedem Metall noch Spiegel, bei denen $n$ weiter abnimmt, zugleich aber auch $k$, $R$, $\bar{\varphi}$ und $\psi$ kleiner werden.

Schreibt man diese abnormen Werte den dickeren Schichten zu, eine Annahme, die durch die Unterschreitung des maximalen $k$ gerechtfertigt wird, so kommt man zu dem Ergebnis, daß sich dünne Schichten optisch anders verhalten wie massives Metall, daß um eine bestimmte Dicke herum, bei der $k$ sein Maximum erreicht, und wobei gerade Undurchsichtigkeit der Metallschicht eintritt, die gefundenen optischen Konstanten denen des massiven Metalls stark angenähert sind, daß aber bei weiterem Ansteigen der Schicht eine Abnahme aller Konstanten eintreten kann. Damit ist natürlich nicht gesagt, daß bei dickerer Schicht nicht auch die Maximalwerte bestehen können.

Sicher ist das anomale Verhalten der optischen Konstanten in einer Anisotropie der Schicht zu suchen, worauf auch die starke Herabminderung des Hauptazimutes hindeutet.

Eine weitere Bestätigung liefert das Folgende. Drude fand an elektrolytisch gewonnenen Kupferschichten einen Unterschied in den Konstanten, je nachdem bei der Herstellung die Spiegelfläche senkrecht oder parallel zur Anodenfläche lag. Unter der Annahme, daß sich elektrolytisches Kupfer optisch kristallinisch wie ein einachsiger Kristall verhält, folgte für die optischen Konstanten

| Drude | | | Lauch | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $n$ | $k$ | $x$ | $n$ | $k$ | $x$ |
| *in Richtung der optischen Achse:* | | | | | |
| 0,594 | 2,64 | 4,46 | 0,515 | 2,53 | 4,91 |
| *senkrecht zur optischen Achse:* | | | | | |
| 0,687 | 2,62 | 3,81 | 0,685 | 2,05 | 2,99 |
| *Der Mittelwert dieser Konstanten;* | | | | | |
| 0,641 | 2,62 | 4,08 | 0,600 | 2,44 | 3,95 |

stimmt mit den Größen überein, die er an ausgeglühtem isotropen Kupfer festgestellt hat. Zum Vergleich sind die Konstanten zweier Kupferspiegel danebengestellt, die trotz ihrer großen Verschiedenheit in der schlifflosen Glocke bei größter Sauberkeit gewonnen wurden. Alle Zahlen zeigen eine große Annäherung; weiter unten folgende Erörterungen machen es erklärlich, daß keine völlige Übereinstimmung vorliegt.

Für Silber ergaben sich in der schlifflosen Glocke an zwei Spiegeln folgende Werte:

| | λ = 5460 Å.-E. | | | | | λ = 5790, 5769 Å.-E. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $n$ | $\varkappa$ | $R$ | $\varphi$ | $\psi$ | $n$ | $\varkappa$ | $R$ | $\varphi$ | $\psi$ |
| | 0,135 | 22,3 | 94,8% | 75,25° | 43,8° | 0,104 | 31,5 | 96,4% | 74,1° | 44,1° |
| | 0,233 | 13,0 | 91,3% | 73,30° | 43,0° | 0,254 | 12,7 | 91,6% | 74,2° | 42,9° |
| Mittel: | 0,184 | 17,6 | 93,0% | 73,3° | 43,4° | 0,179 | 22,1 | 94,0% | 74,15° | 43,5° |
| massiv: | 0,176 | 18,8 | 94,0% | 74,6° | 43,6° | 0,181 | 20,2 | 95,3% | 75,7° | 43,6° |

Auch hier ergibt sich eine angenäherte Übereinstimmung der Mittelwerte mit den Konstanten des massiven Metalls.

Beim Nickel wurden als dem einzigen Metall $n$ immer größer, die übrigen Werte hingegen viel kleiner gefunden. Man könnte hieraus chemische Unreinheit der Schicht vermuten, dem widerspricht aber, daß auch unter Ausschluß aller in solcher Weise störenden Faktoren keine günstigeren Resultate erzielt werden konnten. Bemerkenswert ist, daß die von Meier untersuchten galvanisch oder nach Birnaki durch Zerstäubung glühenden Nickels hergestellten Schichten ebenfalls stark differieren; allerdings ist bei ihnen $n$ immer beträchtlich kleiner als für massives Metall (s. Tabelle Ni). Meier schloß aus dieser Abweichung gleichfalls auf Anisotropie, die er sich durch die Richtungskonstante des vom Heizstrom herrührenden elektrischen Feldes hervorgerufen denkt.

Es liegt der Gedanke nahe, einen Zusammenhang mit der von Kundt[1]) und Dessau[2]) an durchsichtigen Schichten beobachteten Doppelbrechung für die extremsten Werte der Brechungsexponenten festzustellen. Zu diesem Zwecke wurde versucht, ob diese Zahlen mit ihren zugehörigen Absorptionskoeffizienten die von Wiener[3]) für die lamellare Doppelbrechung aufgestellten Formeln befriedigten. Speziell wurden die von Rumpelt[4]) für diesen Fall explizit errechneten angenäherten Formeln benutzt, wobei gleiches Volumenverhältnis der Mischbestandteile $(\delta_1 / \delta_2)$ in den Spiegeln vorausgesetzt wurde. Das Ergebnis war bei allen Metallen ein negatives. Es wurde dann aus den Wienerschen Formeln für die Stäbchendoppelbrechung eine Gleichung entwickelt, die unter Ausschaltung des $\delta$, also unter Voraussetzung des gleichen Volumenverhältnisses zwischen den einzelnen Metallzylindern und des sie umschließenden Gases für die betreffenden Schichten, einen Zusammenhang zwischen den beiden Strahlen darstellt.

---

[1]) A. Kundt, Wied. Ann. 27. S. 59. 1886.

[2]) B. Dessau, Wied. Ann. 29. S. 353. 1886.

[3]) O. Wiener, Phys. Zeitschr. 5. S. 332. 1904.

[4]) H. Rumpelt, a. a. O.

Für die Stäbchendoppelbrechung[1]) gelten die Gleichungen:

$$\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_2}{\varepsilon_0 + \varepsilon_2} = \frac{\delta_1 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}$$

$$\varepsilon_a = \delta_1 \varepsilon_1 + \delta_2 \varepsilon_2 = \delta_1 \varepsilon_1 + (1 - \delta_1) \varepsilon_2 .$$

Hierbei sind:

$\varepsilon_0$ die Dielektrizitätskonstante des ordentlichen Strahls,
$\varepsilon_a$ „ „ „ außerordentlichen Strahls,
$\varepsilon_1$ „ „ der beiden Bestandteile.

Eliminiert man $\delta_1$, so folgt:

$$\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_2}{\varepsilon_0 + \varepsilon_2} = \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}$$

oder

$$\varepsilon_0 (\varepsilon_1 + 2 \varepsilon_2) = \varepsilon_a (\varepsilon_0 + \varepsilon_2) + \varepsilon_1 \varepsilon_2 .$$

Setzt man für absorbierende Schichten

$\varepsilon_0 = N_t^2 = (n_t - i k_t)^2$, wobei $n_t, k_t$ die Konstanten der tangentialen Komponente sind.

$\varepsilon_a = N_r^2 = (n_r - i k_r)^2$, wobei $n_r, k_r$ die Konstanten der radialen Komponente sind.

$\varepsilon_1 = N^2 = (n - i k)^2$, wobei $n, k$ die Konstanten des Metalls sind.

$\varepsilon_2 = 1$, so folgt nach Trennung des Reellen und Imaginären:

$$n_t k_t (n^2 - k^2 - n_r^2 + k_r^2 + 2) + n k (n_t^2 - k_t^2 - 1)$$
$$= n_r k_r (n_t^2 - k_t^2 + 1),$$

oder falls man die Abkürzungen einführt:

$$n^2 - k^2 = d \qquad n_t^2 - k_t^2 = d_t \qquad n_r^2 - k_r^2 = d_r$$
$$n k = b \qquad n_t k_t = b_t \qquad n_r k_r = b_r$$
$$\underline{b_t (d - d_r + 2) + b (d_t - 1) = b_r (d_t + 1).}$$

---

[1]) O. Wiener, Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig 61. 1909.

Anfänglich wurden für $n_t$ und $n_r$ die extremen Werte und für $n$ und $k$ die Werte für massives Metall eingesetzt. Hiermit ergab sich jedoch niemals eine gute Übereinstimmung der beiden Seiten der Gleichung. Da auffälligerweise die zu den $n_t$, $n_r$ gehörigen $k$ immer ziemlich gleich groß sind, so wurden auch für $n$ und $k$ diejenigen Werte probiert, für die $k$ annähernd $k_t$ annähernd $k_r$ ist. Nunmehr trat bei Platin, Silber und Kupfer eine befriedigende Übereinstimmung auf. Bei Nickel und Gold liegen keine in dieser Hinsicht passenden Werte vor, so daß sich bei diesen Metallen die Rechnung nicht durchführen ließ. Absolute Gleichheit ist nicht zu verlangen, da die verschiedenen Schichten nicht als völlig äquivalent angesehen werden können. Die angeführten Rechnungen führten zu den Ergebnissen:

### Silber.

Gelb.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $n$ | 0,18 | $n_r$ | 0,25 | $n_t$ | 0,10 |
| $k$ | 3,67 | $k_r$ | 3,25 | $k_t$ | 3,27 |

Gleichung: 8,0—7,84

Grün.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $n$ | 0,17 | $n_r$ | 0,25 | $n_t$ | 0,13 |
| $k$ | 3,30 | $k_r$ | 3,04 | $k_t$ | 3,03 |

Gleichung: 5,36—5,71

### Kupfer.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $n$ | 0,53 | $n_r$ | 0,68 | $n_t$ | 0,48 |
| $k$ | 2,06 | $k_r$ | 2,05 | $k_t$ | 2,04 |

Gleichung: 3,65—4,07

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $n$ | 0,82 | $n_r$ | 0,92 | $n_t$ | 0,74 |
| $k$ | 1,93 | $k_r$ | 1,93 | $k_t$ | 1,95 |

Gleichung: 4,1—4,0

### Platin.

Grün.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $n$ | 1,97 | $n_r$ | 2,05 | $n_t$ | 1,75 |
| $k$ | 3,39 | $k_r$ | 3,38 | $k_t$ | 3,50 |

Gleichung: 58,8—56,7

Die Verschiedenheit der aus Reflexionsbeobachtungen gefundenen Brechungsexponenten ist infolgedessen dadurch zu erklären, daß das einfallende Licht in dem einen Spiegel parallel, im anderen senkrecht zu den Zylinderachsen schwingt, wobei die verschiedene Lage der Achsen wahrscheinlich von der Form des Dunkelraumes abhängt. Die Unbrauchbarkeit der $n$- und $k$-Größen des massiven Metalles hat wohl seine Ursache darin, daß die Metallteilchen der Schicht Gas enthalten.

Betrachtet man das Vorhandensein der Stäbchendoppelbrechung als feststehende Tatsache, so ergibt sich aus der Befriedigung der Gleichung durch verschiedene *n*-Werte bei gleichem *k* die Folgerung, daß gleiches *k* verschiedener Beschläge gleiche Struktur, d. h. gleiches Volumenverhältnis der Bestandteile ausdrückt. Die eingangs erwähnte Annahme, daß die Verkleinerung des *k* zerstäubter Schichten auf eine lockerere Lagerung der einzelnen Teilchen zurückzuführen sei, erfährt hierdurch eine weitere Begründung. Bemerkenswert ist, daß die von **Drude** erhaltenen *k*-Werte ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung zeigen.

## Anhang: Tabellen.

**Silber: $\lambda = 5460$ Å.-E.**

| Nr. | 1. | $G_2$ 2. | $G_2$ 3. | 4.* | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. | 10. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $n$ | 0,135 | 0,136 | 0,166 | 0,168 | 0,178 | 0,185 | 0,186 | 0,190 | 0,193 | 0,199 |
| $k$ | 3,08 | 3,04 | 3,13 | 3,14 | 3,06 | 3,15 | 3,12 | 3,10 | 3,05 | 3,81 |
| $\varkappa$ | 22,8 | 22,2 | 18,8 | 18,6 | 17,1 | 17,0 | 16,7 | 16,3 | 15,7 | 19,0 |
| $R$ % | 94,8 | 94,8 | 94,0 | 94,0 | 93,4 | 93,4 | 93,3 | 93,1 | 92,8 | 95,0 |
| $\varphi$ | 73,25 | 73,3 | 73,7 | 73,7 | 73,4 | 73,8 | 73,6 | 73,6 | 73,4 | 76,0 |
| $\psi$ | 43,8 | 43,8 | 43,6 | 43,6 | 43,5 | 43,45 | 43,4 | 43,4 | 43,35 | 43,6 |
| Gas | $H_2$ el | do. | do. | do. | $H_2$ B. | $N_2$ B. | do. | do. | do. | do. |

| Nr. | $G_2$ 11. | 12. | 13. | 14. | 15. | $G_2$ 16. | 17. | 18. | $G_2$ 19. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $n$ | 0,233 | 0,312 | 0,409 | 0,423 | 0,436 | 0,508 | 0,523 | 0,524 | 0,818 |
| $k$ | 3,04 | 2,34 | 2,55 | 2,25 | 2,29 | 2,64 | 1,69 | 1,70 | 2,92 |
| $\varkappa$ | 13,0 | 7,48 | 6,23 | 5,33 | 5,25 | 5,20 | 3,22 | 3,24 | 3,57 |
| $R$ % | 91,3 | 82,6 | 80,7 | 76,2 | 76,2 | 78,1 | 59,5 | 59,8 | 72,3 |
| $\varphi$ | 73,3 | 69,7 | 71,0 | 69,25 | 69,5 | 71,7 | 65,1 | 65,25 | 73,2 |
| $\psi$ | 43,0 | 41,7 | 41,0 | 40,4 | 40,25 | 40,15 | 38,15 | 38,15 | 37,85 |
| Gas | $H_2$ el. | Luft | do. | do. | do. | do. | do. | do. | do. |

**Andere Beobachter:**

|  | Minor | Betz | do. | do. | Hagen Rubens | Shea | Hagen Rubens | do. | Fritze | do. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $n$ | 0,176 | 0,14 | 0,15 | 0,35 |  | 0,20 |  |  | 0,24 | 0,19 |
| $k$ | 3,305 | 3,30 | 3,25 | 4,15 |  |  | 3,78 | 3,22 | 3,19 | 3,07 |
| $\varkappa$ | 18,8 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| $R$ % | 94,2 |  |  |  | 92,5 |  |  |  |  |  |
| $\varphi$ | 74,6 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| $\psi$ | 43,6 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Metall |  |  |  |  | chem. |  | chem. | kath. |  |  |

**Silber: $\lambda = 5780$ Å.-E.**

| Nr. | $G_2$ 1. | $G_2$ 2.* | $G_2$ 3. | $G_2$ 4. | $G_2$ 5. |
|---|---|---|---|---|---|
| $n$ | 0,104 | 0,172 | 0,254 | 0,625 | 0,778 |
| $k$ | 3,27 | 3,34 | 3,25 | 3,48 | 3,05 |
| $\varkappa$ | 31,5 | 19,3 | 12,7 | 5,56 | 3,92 |
| $R$ % | 96,4 | 94,5 | 91,6 | 83,0 | 75,1 |
| $\Phi$ | 74,1 | 74,5 | 74,2 | 75,2 | 73,1 |
| $\Psi$ | 44,1 | 43,5 | 42,9 | 40,25 | 38,4 |
| Gas | $H_2$ el. | do. | do. | $H_2$ el. verunrein. Kathode | do. |

**Andere Beobachter:**

| | Drude | do. | Minor | Kundt | Shea | Hagen Rubens | do. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $n$ | 0,181 | 0,169 | 0,177 | 0,27 | 0,27 | | |
| $k$ | 3,67 | 3,65 | 3,64 | | | 4,12 | 3,40 |
| $\varkappa$ | 20,2 | 21,7 | 20,55 | | | | |
| $R$ % | 95,3 | | 95,0 | | | | 93,0 |
| $\Phi$ | 75,7 | | 75,6 | | | | |
| $\Psi$ | 43,6 | | 43,8 | | | | |
| Metall | massiv | Feinsilber | chem. | Metallprismen | do. | chem. | kathod. chem. |

**Gold: $\lambda = 5780$ Å.-E.**

| Nr. | 1.* | 2. | 3. | 4. | Drude | Kundt | Drude | Shea | Hagen, Rubens |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $n$ | 0,302 | 0,304 | 0,620 | 0,704 | 0,37 | 0,66 | 0,366 | 0,66 | |
| $k$ | 2,70 | 2,67 | 1,84 | 1,96 | 3,01 | | 2,82 | | |
| $\varkappa$ | 8,93 | 8,77 | 2,97 | 2,78 | | | 7,70 | | |
| $R$ % | 86,5 | 86,2 | 58,8 | 58,2 | 85,0 | | 85,1 | | 85,6 |
| $\Phi$ | 71,7 | 71,6 | 66,5$_8$ | 67,6 | 72,3 | | 72,3 | | |
| $\Psi$ | 42,1$_5$ | 42,1 | 37,3 | 36,7 | 41,6 | | 41,6 | | |
| Gas | $H_2$ el. | do. | do. | do. | | | | | |
| Metall | | | | | | | massiv | Metallprisma | galv. |

**Gold: λ = 5460 Å.-E.**

| Nr. | 1.* | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $n$ | 0,446 | 0,452 | 0,457 | 0,457 | 0,466 | 0,473 | 0,508 | 0,519 | 0,610 |
| $k$ | 2,39 | 2,10 | 2,38 | 2,33 | 1,85 | 1,98 | 2,15 | 2,15 | 2,11 |
| $\varkappa$ | 5,36 | 4,64 | 5,22 | 5,09 | 3,96 | 4,20 | 4,24 | 4,14 | 3,46 |
| $R$ % | 77,2 | 72,2 | 76,6 | 75,8 | 66,5 | 69,1 | 70,7 | 70,0 | 65,4 |
| $\Phi$ | 70,1 | 68,2 | 70,1 | 69,75 | 66,4 | 67,5 | $68{,}1_5$ | 68,7 | 68,5 |
| $\Psi$ | 40,4 | $39{,}8_5$ | 40,8 | 40,2 | 39,2 | 39,4 | 39,3 | 39,2 | 38,1 |
| Gas | $H_2$ el. | do. | do. | do. | do. | do. | $N_{2_B.}$ | do | do. |
| Metall | | | | | | | | | |

| Nr. | 10. | 11. | 12. | 13. | 14. | Meier | Shea | Hagen, Rubens |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $n$ | 0,621 | 0,632 | 0,647 | 0,692 | 0,724 | 0,98 | 0,82 | |
| $k$ | 2,10 | 1,62 | 2,07 | 2,08 | 1,67 | 2,07 | | |
| $\varkappa$ | 3,38 | 2,56 | 3,20 | 3,01 | 2,31 | 2,57 | | |
| $R$ % | 64,7 | 51,2 | 63,1 | 61,6 | 49,8 | 57,4 | | 74,5 |
| $\Phi$ | 68,5 | 64,7 | 68,3 | $68{,}3_5$ | 65,4 | 68,6 | | |
| $\Psi$ | $37{,}9_5$ | 36,5 | 37,9 | $37{,}1_5$ | 35,5 | 36,0 | | |
| Gas | $N_{2_B.}$ | $H_2$ el. | $N_{2_B.}$ | do. | $H_2$ el. | | | |
| Metall | | | | | | galv. | | galv. |

**Platin: λ = 5780 Å.-E.**

| Nr. | 1.* | 2. | 3. | 4. | Drude | Meier | Kundt | Shea | Hagen, Rubens |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $n$ | 1,92 | 1,99 | 2,01 | 2,28 | 2,06 | 2,62 | 1,76 | 1,76 | |
| $k$ | 4,05 | 3,77 | 3,93 | 2,59 | 4,26 | 3,53 | | | |
| $\varkappa$ | 2,10 | 1,89 | 1,95 | 1,13 | 2,06 | 1,34 | | | |
| $R$ % | 69,2 | 65,6 | 67,2 | 47,7 | 70,1 | 59,0 | | | 64,2 |
| $\Phi$ | 77,9 | 77,8 | 77,7 | 74,5 | 78,5 | 77,6 | | | |
| $\Psi$ | 32,8 | 31,7 | 32,0 | 25,4 | 32,6 | 27,3 | | | |
| Gas | $H_2$ el. | do. | do. | do. | | | | | |
| Metall | | | | | massiv | galv. | | Metall-prisma | |

## Platin: $\lambda = 5460$ Å-E.

| Nr. | 1. | 2. | 3.* | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $n$ | 1,75 | 1,81 | 1,83 | 1,84 | 1,90 | 1,91 | 1,93 | 1,97 | 2,02 |
| $k$ | 3,50 | 3,68 | 3,85 | 2,79 | 3,39 | 3,63 | 3,15 | 3,39 | 3,12 |
| $\varkappa$ | 1,99 | 2,02 | 2,09 | 1,51 | 1,78 | 1,90 | 1,62 | 1,72 | 1,54 |
| $R$ % | 64,6 | 66,2 | 67,9 | 53,6 | 61,8 | 64,7 | 58,3 | 61,2 | 57,2 |
| $\varphi$ | 76,3 | 76,9 | 77,9 | 74,2 | 76,2 | 76,9 | 75,6 | 76,3 | 75,6 |
| $\psi$ | 32,3$_5$ | 32,5 | 32,8 | 29,3 | 31,1 | 31,8 | 30,1 | 30,7 | 29,4 |
| Gas | $H_2$ el. | do. | do. | $N_{2_{B.}}$ | do. | $H_{2_{B.}}$ | do. | do. | do. |
| Metall | | | | | | | | | |

| Nr. | 10. | 11. | 12. | 13. | 14. | 15. | Meier | Hagen, Rubens |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $n$ | 2,05 | 2,15 | 2,16 | 2.18 | 2,20 | 2,21 | 2,28 | |
| $k$ | 3,38 | 2,80 | 3,55 | 2,51 | 2,98 | 3,52 | 3,39 | |
| $\varkappa$ | 1,64 | 1,29 | 1,64 | 1,14 | 1,35 | 1,59 | 1,48 | |
| $R$ % | 60,5 | 51,6 | 61,8 | 46,9 | 54,0 | 61,0 | 58,9 | 61,1 |
| $\varphi$ | 76,4 | 74,9 | 77,0 | 73,9$_5$ | 75,5 | 76,9 | 76,7 | |
| $\psi$ | 30,1 | 27,2 | 30,0$_5$ | 25,6 | 27,7 | 29,8 | 28,7 | |
| Gas | $H_{2_{B.}}$ | do. | $N_{2_{B.}}$ | $H_{2_{B.}}$ | do. | $N_{2_{B.}}$ | | |
| Metall | | | | | | | | |

## Nickel: $\lambda = 5780$ Å.-E.

| Nr. | $G_2$ 1. | $G_2$ 2.* | $G_2$ 3. | 4. | 5. | 6. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $n$ | 1,77 | 1,84 | 1,94 | 2,34 | 2,35 | 2,36 |
| $k$ | 2,30 | 2,97 | 1,87 | 2,21 | 2,26 | 2,36 |
| $\varkappa$ | 1,30 | 1,61 | 0,965 | 0,942 | 0,961 | 0,999 |
| $R$ % | 45,4 | 56,5 | 36,1 | 41,6 | 42,5 | 44,0 |
| $\varphi$ | 72,1 | 74,8$_5$ | 70,7 | 73,4 | 73,6 | 74,0 |
| $\psi$ | 27,6$_5$ | 30,1 | 23,7 | 22,9 | 23,2 | 23,7 |
| Gas | $H_2$ el. | do. | do. | do. | do. | do. |
| Metall | | | | | | |

| Name | Bernouilli | Drude | Meier | do. | Kundt | Hagen, Rubens |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $n$ | 1,75 | 1,79 | 1,588 | 1,299 | 1,84 | |
| $k$ | | 3,32 | 3,41 | 1,97 | | |
| $\varkappa$ | 1,99 | 1,86 | 2,16 | 1,51 | | |
| $R$ % | 64,4 | 62,0 | 65,5 | 43,3 | | 64,9 |
| $\varphi$ | 76,0 | 76,0 | 75,8$_5$ | 69,3 | | |
| $\psi$ | 31,7 | 31,7 | 33,0 | 30,3 | | |
| Gas | | | | verdampft<br>m. Biernacki-verfahren | | |
| Metall | | massiv | galv. | | | galv. |

**Nickel: λ = 5460 Å.-E.**

| Nr. | $G_2$ 1. | $G_2$ 2.* | 3. | 4. | $G_2$ 5. | 6. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $n$ | 1,71 | 1,81 | 1,85 | 1,87 | 1,93 | 2,16 |
| $k$ | 2,22 | 2,86 | 2,02 | 2,02 | 1,84 | 1,70 |
| $\varkappa$ | 1,30 | 1,57 | 1,09 | 1,08 | 0,953 | 0,852 |
| $R$ °/₀ | 44,4 | 54,9 | 39,4 | 39,4 | 35,5 | 32,9 |
| $\Phi$ | 71,6 | 72,6 | 71,1 | 71,2 | 70,5 | 65,5 |
| $\Psi$ | 27,75 | 29,8 | 25,4 | 25,3 | 23,6 | 20,2 |
| Gas | $H_2$ el. | do. | do. | do. | do. | do. |
| Metall | | | | | | |

| Nr. | 7. | 8. | Meier | do. | Hagen, Rubens | Bernouilli |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $n$ | 2,19 | 2,23 | 1,502 | 1,19 | | 1,76 |
| $k$ | 2,15 | 1,97 | 3,09 | 1,54 | | 3,40 |
| $\varkappa$ | 0,987 | 0,884 | 2,06 | 1,29 | | 1,95 |
| $R$ °/₀ | 40,8 | 37,7 | 62,1 | 33,5 | 62,6 | 64,0 |
| $\varphi$ | 72,7$_5$ | 72,2 | 74,7 | 65,7 | | 76,0 |
| $\psi$ | 23,6 | 22,2 | 32,9 | 29,8 | | 31,5 |
| Gas | $H_2$ el. | do. | | verdampft m. Biernacki-verfahren | | |
| Metall | | | galv. | | galv. | |

**Kupfer: λ = 5460 Å.-E.**

| Nr. | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | $G_2$ 6. | $G_2$ 7.* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $n$ | 0,719 | 0,746 | 0,785 | 0,802 | 0,803 | 0,820 | 0,901 |
| $k$ | 1,18 | 1,95 | 2,04 | 1,98 | 2,23 | 1,93 | 2,43 |
| $\varkappa$ | 1,64 | 2,61 | 2,61 | 2,47 | 2,78 | 2,36 | 2,70 |
| $R$ °/₀ | 34,0 | 56,5 | 57,4 | 55,4 | 61,1 | 53,6 | 62,2 |
| $\bar{\varphi}$ | | 67,6 | 68,85 | 68,0 | 69,6 | 67,6$_5$ | 70,9 |
| $\bar{\psi}$ | | 36,15 | 36,0 | 35,6 | 36,4 | 35,8 | 35,9$_5$ |
| Gas | $H_2$ el. | do. | do. | do. | do. | do. | do. |

| Nr. | $G_2$ 8. | 9. | 10. | 11. | 12. | 13. | 14. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $n$ | 0,925 | 0,925 | 0,934 | 0,941 | 0,962 | 1,07 | 1,28 |
| $k$ | 1,93 | 1,88 | 2,08 | 2,40 | 2,41 | 2,40 | 2,31 |
| $\varkappa$ | 2,09 | 2,04 | 2,22 | 2,55 | 2,50 | 2,24 | 1,81 |
| $R$ °/₀ | 50,[illegible] | 49,1 | 53,7 | 60,6 | 60,2 | 57,5 | 42,0 |
| $\Phi$ | 67,9 | 67,5 | 68,8$_5$ | 70,8 | 70,9 | 71,0 | 70,95 |
| $\Psi$ | 34,1 | 33,9 | 34,5 | 35,5 | 35,3 | 34,25 | 32,0 |
| Gas | $H_2$ el. | do. | do. | do. | do. | do. | do. |

### Kupfer (Fortsetzung).

### Andere Beobachter.

| Name | Minor | Betz | Betz | Shea | Tool | Hagen u. Rubens | do. | do. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $n$ | 0,892 | 0,78 | 1,12 | 1,12 | 1,02 | | | |
| $k$ | 2,23 | 2,64 | 2,70 | | 2,41 | | | |
| $\varkappa$ | 2,50 | | | | | | | |
| $R$ % | 58,4 | | | | | 53,7 | 49,0 | 59,5 |
| $\varphi$ | 69,7 | | | | | | | |
| $\psi$ | 35,5 | | | | | | | |
| $\lambda$ | | | | 486 | | 550 | 550 | 550 |
| Metall | chem. | | | | | reines Cu | do. | galv. |

### Kupfer: $\lambda$ = 5780 Å.-E.

| Nr. | 1. | 2. | 3.* $G_1$ | 4. $G_2$ | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. $G_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $n$ | 0,481 | 0,501 | 0,515 | 0,535 | 0,552 | 0,586 | 0,617 | 0,633 | 0,685 |
| $k$ | 2,04 | 1,99 | 2,53 | 2,06 | 1,34 | 2,53 | 2,16 | 1,92 | 2,05 |
| $\varkappa$ | 4,24 | 3,98 | 4,91 | 3,85 | 2,42 | 4,31 | 3,50 | 3,03 | 2,99 |
| $R$ % | 69,8 | 67,9 | 76,3 | 67,7 | 47,4 | 73,7 | 66,2 | 60,2 | 61,1 |
| $\varphi$ | 67,9 | 67,6 | 70,9$_5$ | 67,9$_5$ | 61,8 | 71,0 | 68,9 | 67,2 | 68,2 |
| $\psi$ | 39,4 | 39,1 | 39,9 | 38,8$_5$ | 36,7 | 39,2 | 38,2 | 37,4 | 37,1 |
| $\lambda$ | $H_2$ el. | do. | do. | do. | do. | do. | do. | do. | do. |
| Metall | | | | | | | | | |

| Name | Drude | Minor | Planck | Planck | Kundt | Shea | Hagen, Rubens | do. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $n$ | 0,641 | 0,651 | 0,56 | 0,495 | 0,60 | 0,60 | | |
| $k$ | 2,62 | 2,43 | | | | | | |
| $\varkappa$ | 4,08 | 3,72 | 3,35 | 3,41 | | | | |
| $R$ % | 73,2 | 70,2 | | | | | 79,5 | 72,8 |
| $\varphi$ | 71,6 | 70,5 | | | | | | |
| $\psi$ | 38,9 | 38,2$_5$ | | | | | | |
| $\lambda$ | 589 | | | | | | | 600 |
| Metall | massiv | chem. | | | | | | reines Cu |

**Literaturangabe der in den Tabellen angeführten Beobachter.**

R. S. **Minor**, Drude Ann. 10. S. 613. 1903.
W. **Betz**, a. a. O.
E. **Hagen** u. H. **Rubens**, Drude Ann. 1. S. 352. 1900; 8. S. 452. 1902.
D. **Shea**, Wied. Ann. 47. S. 202. 1892.

H. **Fritze**, Ann. d. Phys. 47. S. 777. 1915.
E. **Drude**, Wied. Ann. 39. S. 481. 1890.
A. **Kundt**, Wied. Ann. 27. S. 59. 1886.
W. **Meier**, Ann. d. Phys. 31. 1910.
A. **Tool**, Phys. Rev. 31. S. 1. 1910.
W. **Planck**, Phys. Zeitschr. 15. S. 563. 1914.
A. L. **Bernouilli**, Ann. d. Phys. 33. S. 209. 1910; 29. S. 585. 1909.
V. **Biernacki**, Drude Ann. 16. S. 943. 1905.

## Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit lieferte folgende neuen Ergebnisse:

I. Es wurden die Technik der kathodischen Metallzerstäubung untersucht und zahlenmäßig die Bedingungen festgelegt, die zur Gewinnung chemisch reiner einwandfreier Spiegel führen.

II. Für $\lambda = 5460$ Å.-E. und $\lambda = 5780$ Å.-E. wurden die optischen Konstanten und Hauptwinkel undurchsichtiger Silber-, Gold-, Platin-, Kupfer- und Nickelschichten bestimmt und auf Grund der Zahlengrößen gefunden, daß:

1. bei verschiedenen Reinheitsgraden ein funktionaler Zusammenhang zwischen den Konstanten und Hauptwinkeln besteht.

2. die reinste Schicht das kleinste $n$ aufweist.

3. Weiter wurde dargelegt, daß der Absorptionskoeffizient $k$ und der Haupteinfallswinkel $\bar{\varphi}$ charakteristisch für das Gefüge der Schicht sind, und daß:

4. die zu maximalem $k$ gehörigen Konstantenwerte stark den optischen Parametern der massiven Metalle angenähert sind.

$\lambda = 5780$ Å.-E.

| Metall | $n$ | $k$ | $k$ | $R$ % | $\varphi$ | $\psi$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Silber . . . . . | 0,172 | 3,34 | 19,3 | 94,5 | 74,5° | 43,5° |
| Gold . . . . . . | 0,302 | 2,70 | 8,93 | 86,5 | 71,7° | 42,15° |
| Platin . . . . . | 1,92 | 4,05 | 2,10 | 69,2 | 77,9° | 32,8° |
| Kupfer . . . . . | 0,515 | 2,58 | 4,91 | 76,3 | 70,95° | 39,9° |
| Nickel . . . . . | 1,84 | 2,97 | 1,61 | 56,5 | 74,85° | 30,1° |

$\lambda = 5460$ Å.-E.

| Metall | $n$ | $k$ | $k$ | $R$ % | $\varphi$ | $\psi$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Silber . . . . . | 0 168 | 3,14 | 19,6 | 94,0 | 73,7° | 43,6° |
| Gold . . . . . | 0,446 | 2,39 | 5,36 | 77,2 | 70,1° | 40,4° |
| Platin . . . . . | 1,88 | 3,85 | 2,09 | 67,9 | 77,9° | 32,8° |
| Kupfer . . . . . | 0,901 | 2,48 | 2,70 | 62,2 | 70,9° | 35,95° |
| Nickel . . . . . | 1,81 | 2,85 | 1,57 | 54,9 | 72,6° | 29,8° |

5. diejenigen Schichten, die bei gleichem $k$ verschiedenes $n$ besitzen, sind als anisotrop zu betrachten. Sie erfüllen die Bedingungsgleichung der Stäbchendoppelbrechung, und die Verschiedenheit ihrer Konstantenwerte ist infolgedessen auf eine verschiedene Lage der Teilchenachsen in der Schicht zurückzuführen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Hrn. Geheimrat Prof. Dr. O. **Wiener** sowie Hrn. Dr. Franz **Rother** herzlichst für die Anregungen und Unterstützungen zu danken, die mir während der Arbeit zuteil wurden.

(Eingegangen 19. November 1928.)

## 4. *Die Rotation des elektrischen Lichtbogens bei Atmosphärendruck;*

### *von Helge Stolt.*

### I. Einleitung.

Eine im Magnetfelde rotierende elektrische Entladung in verdünnten Gasen ist von de la Rive[1]), de la Rive und Sarasin[2]), Wilson und Martyn[3]), Mallik[4]), Dufour[5]), Guye und Rothen[6]) untersucht worden. Da ihre Versuchsbedingungen von den im folgenden mitgeteilten wesentlich verschieden sind, wird hier nur auf die Arbeit von Guye und Rothen hingewiesen, in der auch eine kurze Zusammenfassung der übrigen Untersuchungen zu finden ist.

Während also die Verhältnisse in verdünnten Gasen von mehreren Forschern untersucht worden sind, ist bei Atmosphärendruck nur eine einzige systematische Untersuchung ausgeführt, und zwar von Nicol[7]), der eine solche auf Vorschlag von Wilson mit einem Apparat unternommen hat, der im Prinzip mit dem von Wilson und Martyn bei niedrigen Drucken verwendeten übereinstimmt. Da meine Versuchsanordnungen sich nahe an die von Nicol anschließen, brauchen hier nur seine Hauptergebnisse genannt zu werden.

Nicol hat seine Versuche ausschließlich mit Kupferelektroden durchgeführt, weil die Entladung zwischen diesen

---

1) A. de la Rive, Arch. sc. phys. et nat. 12. S. 222. 1848; Compt. rend. 29. S. 414. 1849; Pogg. Ann. 104. S. 129. 1858; Arch. sc. phys. et nat. (2) 27. S. 289. 1866; Phil. Mag. (4) 33. S. 512. 1867.

2) A. de la Rive u. E. Sarasin, Arch. phys. et nat. (2) 41. S. 5. 1871; Ann. de chim. et de phys. (4) 29. S. 207. 1873.

3) H. A. Wilson u. G. H. Martyn, Proc. Roy. Soc. London, A. 79. S. 417. 1907.

4) D. N. Mallik, Phil. Mag. (6) 16. S. 531. 1908.

5) A. Dufour, Ann. de chim. et de phys. (8) 22. S. 282. 1911.

6) C.-E. Guye u. A. Rothen, Arch. sc. phys. et nat. (5) 3. S. 441. 1921.

7) J. Nicol, Proc. Roy. Soc. London, A. 82. S. 29. 1909.

sich viel stabiler zeigte als die zwischen anderen geprüften Elektrodenmaterialien. Aus seinen Beobachtungen schloß er, daß die Rotationsgeschwindigkeit 1. unabhängig von der Bogenlänge, 2. proportional der Stärke des Magnetfeldes ist und 3. mit der Stromstärke im Bogen linear zunimmt Unter der Voraussetzung, daß die negativen Ionen Elektronen sind, schließt er, daß die positiven weder Kupfer- noch Luftmoleküle sein können, da ihre Masse von derselben Größenordnung wie die des Wasserstoffatoms ist. Statt dessen sollen es dieselben Träger der positiven Elektrizität sein, die J. J. Thomson[1] bei den Kanalstrahlen gefunden hatte.

Da ein näheres Studium der von Nicol untersuchten Verhältnisse sicher von Interesse sein mußte, besonders wenn es auf Bogen zwischen anderen als Kupferelektroden ausgedehnt werden konnte, begann ich im November 1919 auf Vorschlag von Hrn. Professor Dr. Granqvist eine solche Untersuchung.

Es ist mir gelungen rotierende Bogen, die untersucht werden konnten, zwischen folgenden Elektroden zu erzeugen: $\mathrm{Cu^+}$-$\mathrm{Cu^-}$, $\mathrm{Cu^+}$-$\mathrm{Ag^-}$, $\mathrm{Cu^+}$-$\mathrm{Au^-}$; $\mathrm{Ag^+}$-$\mathrm{Ag^-}$, $\mathrm{Ag^+}$-$\mathrm{Cu^-}$, $\mathrm{Ag^+}$-$\mathrm{Au^-}$; $\mathrm{Au^+}$-$\mathrm{Au^-}$, $\mathrm{Au^+}$-$\mathrm{Cu^-}$, $\mathrm{Au^+}$-$\mathrm{Ag^-}$; $\mathrm{C^+}$-$\mathrm{Cu^-}$, $\mathrm{C^+}$-$\mathrm{Ag^-}$, $\mathrm{C^+}$-$\mathrm{Au^-}$; $\mathrm{Al^+}$-$\mathrm{Cu^-}$ und $\mathrm{Al^+}$-$\mathrm{Ag^-}$. Bei allen diesen Bogen ist in konstantem Magnetfeld die Veränderung der Rotationsgeschwindigkeit mit dem Bogenstrom bestimmt worden. Oft wurde diese Bestimmung für mehrere Felder gemacht, und bei einigen Kombinationen wurde auch der Elektrodenabstand variiert. Die Veränderung der Rotationsgeschwindigkeit mit der Stärke des Magnetfeldes ist bei $\mathrm{Cu^+}$-$\mathrm{Cu^-}$, $\mathrm{Ag^+}$-$\mathrm{Ag^-}$, $\mathrm{Au^+}$-$\mathrm{Au^-}$, $\mathrm{C^+}$-$\mathrm{Ag^-}$ und $\mathrm{Al^+}$-$\mathrm{Cu^-}$ untersucht worden. Außerdem wurde die Charakteristik des rotierenden Bogens bei den meisten obengenannten Elektrodenkombinationen bestimmt. Die wichtigsten experimentellen Resultate werde ich im folgenden wiedergeben.

## II. Versuchsanordnung.

### A. Anordnung für den rotierenden Bogen.

Im hiesigen Physikalischen Institut wurde in Übereinstimmung mit Nicols Beschreibungen ein Apparat angefertigt, der teilweise in Fig. 1 schematisch wiedergegeben ist.

---

[1] J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) 18. S. 821. 1909.

Ein etwa 35 cm langer, zylindrischer Stab ($A$-$A$) von weichem Eisen ist in einer auf drei Schrauben ruhenden Unterlage festgehalten. Rings um die Enden des Eisenstabes befinden sich zwei gleiche Solenoide ($C_1$ und $C_2$), jedes mit 210 Windungen. Zwischen den Solenoiden ist der Eisenstab von einer Porzellanröhre ($R$) umgeben. Die Solenoide sind miteinander so verbunden, daß bei Stromschluß gleiche Pole gegeneinander gekehrt sind, wodurch ein radiales Feld in der Mitte erhalten wird. In diesem Feld wird der Bogen, der mit dem städtischen Gleichstromnetz von 220 Volt gespeist wird, zwischen zwei zylindrischen Elektroden ($D_1$ und $D_2$) erzeugt, die von zwei geeignet ausgebohrten Messingplatten ($E_1$ und $E_2$) konzentrisch im Verhältnis zum Eisenstab festgehalten werden. In der Magnetisierungsleitung befinden sich eine Wippe und ein Regulierwiderstand, um den Eisenstab entmagnetisieren zu können.

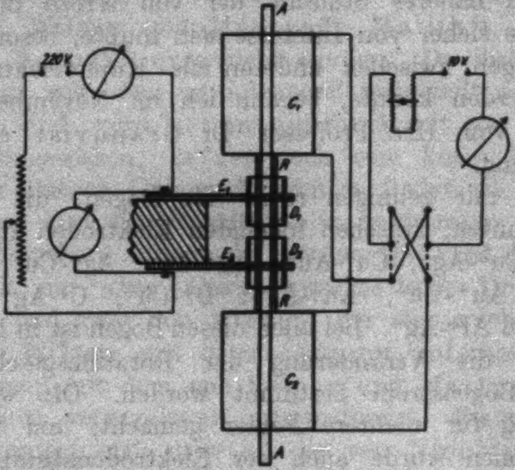


Fig. 1.

Von den Elektroden waren die aus Kupfer und Aluminium ganz aus Metall angefertigt. Die Silberelektroden wurden mehr als zur Hälfte aus reinem Silber hergestellt und mit Messingzylindern verlängert. Zur Herstellung von Goldelektroden wurden 1,5 mm hohe Ringe aus reinem Gold an Kupferelektroden angeschweißt. Zum Schutz der spröden Kohleelektroden beim Festschrauben in den Haltern waren auch diese mit Messingzylindern verlängert.

Vor der Bestimmung der Rotationsgeschwindigkeit wurden die Endflächen der Elektroden zuerst mit einem groben und dann mit einem sehr feinen Schmirgelpapier poliert, um Spuren der vorigen Entladung zu entfernen. Die Elektroden wurden in den Haltern mit parallelen Endflächen befestigt, was dadurch erreicht wurde, daß sich beim Festschrauben eine planparallele Glasplatte von ausgemessener Dicke zwischen den Elektroden befand. Außerdem wurde nachgesehen, daß die Achsen der Elektrodenzylinder so nahe wie möglich zusammenfielen. Hiernach wurden die Elektroden konzentrisch im Verhältnis zur Porzellanröhre und in solcher Höhe angebracht, daß der Bogen in der Mitte zwischen den Solenoiden erzeugt wurde, wo die Feldgröße bestimmt worden war.

### B. Anordnung zur Bestimmung der Rotationsgeschwindigkeit.

Im Gegensatz zu Nicol erhielt ich mit Kupferelektroden, die zuerst angewandt wurden, einen sehr stabilen Bogen, der oft 5 Minuten oder länger dauerte. Darum wurde zuerst eine stroboskopische Methode[1]) zur Bestimmung der Rotationsgeschwindigkeit geprüft; diese zeigte sich aber wenig zweckmäßig, weshalb ich zu der von Nicol benutzten Bestimmungsmethode überging.

Dicht vor den Elektroden wurde ein Spalt angebracht, dessen Bild bei jedesmaligem Passieren des Lichtbogens an dem Spalt nach Reflexion in einem rotierenden Spiegel auf die photographische Platte einer in der Nähe des Spiegels aufgestellten Kamera geworfen wurde. Dem Spiegel wurde eine geeignete Neigung gegen die Rotationsachse gegeben, so daß man die Bildreihe in Form einer Ellipse erhielt. Wenn die Platte etwas länger exponiert wurde, als der Spiegel für eine Umdrehung brauchte, konnte die Umlaufzahl des Bogens in der Umdrehungszeit des Spiegels mit so großer Genauigkeit bestimmt werden, daß der Fehler oft kleiner als 0,2 Proz. war. Um einen genauen Wert der Spiegelgeschwindigkeit ermitteln zu können, wurde mit dem Spiegel eine Nadel fest verbunden, die bei jedem Umlauf gegen einen Papierstreifen schlug, wodurch es möglich war, die Zeit für z. B. 200 Umdrehungen mit einer Stoppuhr bis auf 0,2 Sek. genau zu bestimmen.

---

[1]) Vgl. H. A. Wilson u. G. H. Martyn, a. a. O. S. 42.

Bei der Aufnahme wurden extrarapide Platten im Formate 9×12 und zwar jede für 3—4 Bildellipsen benutzt.

## III. Experimentelle Resultate.

### A. Vorversuche und allgemeine Beobachtungen.

Die magnetische Feldstärke in einer Entfernung von 1,1 cm von der Achse des Eisenstabes wurde ballistisch bestimmt.

Bei Kupferelektroden, die zuerst benutzt wurden, zeigte es sich bald am vorteilhaftesten, die Kathode oben zu haben. Der Bogen war dann leichter zu erzeugen und ging nicht so oft in die langsam rotierende Form über, die im folgenden näher besprochen wird. Auch bei allen später untersuchten Bogen wurde die Kathode oben plaziert.

Dicht an der Kathode befindet sich bei Kupferelektroden eine leuchtende Schicht von gelbgrüner Farbe, die mit dem Spektroskop untersucht die dem Kupferbogen eigentümlichen Linien zeigt. Bis etwa 2 Amp. im Bogen hat dieser, abgesehen von der erwähnten Schichte, eine rotviolette Farbe bis an die Anode und das Spektrum des Elektrodenmaterials wird hauptsächlich von einzelnen Punkten an der Anode erzeugt, die nicht an der Rotation beteiligt sind, sondern mit kleinen Unebenheiten an der Anodenfläche in Zusammenhang stehen dürften. Bei höheren Stromstärken wird aber ein schwaches Spektrum des Anodenmaterials von der ganzen Bogenlänge erzeugt.

Der Bogen ist immer von einer schwach leuchtenden Aureole umgeben und besonders an der Kathode setzt sich ein dunkles Pulver ab, das beim Kupfer das Oxyd sein dürfte.

Die positive Ansatzfläche scheint bei niedrigen Stromstärken ziemlich ausgebreitet zu sein, zieht sich aber bei höheren zusammen und befindet sich dann in der Regel an der Außenkante der Elektrode, wie auch die negative Ansatzfläche bei allen verwendeten Stromstärken. Wenn die Außenkanten durch anhaltende Rotation sehr angegriffen sind, ist der Bogen geneigt, zur Innenkante überzugehen. Die Rotation an der Innenkante erkennt man in der Regel an dem Tone, der die Entladung begleitet. Ich habe bei der Verwertung meiner Beobachtungen immer damit gerechnet, daß der Bogen sich an der Außenkante befindet. Sobald ich bemerkte, daß dies nicht der Fall war, wurde die Entladung abgebrochen und die Elektroden neu poliert. Die Rotation an der Innenkante gibt sich durch zu hohe Geschwindigkeit bei den Zusammenstellungen zu erkennen.

Die rotierenden Silber- und Goldbogen sind den Kupferbogen ähnlich und setzen auch die erwähnten dunklen Belegungen hauptsächlich an der Kathode ab.

Ein rotierender Bogen zwischen zwei Aluminiumelektroden konnte nicht erzeugt werden, dagegen gelang es einen Bogen zu erhalten, wenn die Anode aus Aluminium und die Kathode z. B. aus Silber war. Von der Aluminiumelektrode spritzen oft kleine Stücke in den Bogen, und dies nimmt mit der Stromstärke zufolge der größeren Erwärmung zu. Die Elektrode wird dadurch schon nach wenigen Umdrehungen uneben. Daß der $Al^+$-$Al^-$-Bogen nicht erzeugt werden kann, ist sicher hierdurch verursacht, denn der schnell rotierende Bogen bleibt immer stehend oder löscht aus, wenn die Kathodenfläche Unebenheiten besitzt. An der Anode haben diese nicht so große Bedeutung.

Auch zwischen Kohleelektroden gelingt es nicht, einen bestimmbaren, schnell rotierenden Bogen zu erhalten, wahrscheinlich aus demselben Anlasse, daß nämlich die Kathodenfläche nicht genügend eben ist. Ein stabiler Bogen wird erhalten, wenn man die Kohlekathode gegen eine aus Silber, Gold oder Kupfer vertauscht. Die Erwärmung der Kohleelektrode scheint stärker zu sein als die der Metallelektroden, und die Verdampfung ist größer. Bei höheren Stromstärken wird die Kohle glühend, was jedoch keinen größeren Einfluß auf die Umlaufgeschwindigkeit ausübt.

Außer der besprochenen Bogenform erhielt ich schon bei den ersten Versuchen mit Kupferelektroden bei kleinem Bogenstrom und in schwachem Magnetfelde einen Bogen, der immer in seiner ganzen Länge ein intensives Kupferspektrum zeigte und der sich unter der Einwirkung des Magnetfeldes nur langsam bewegte. Befanden sich Unebenheiten an den Elektrodenflächen blieb er stehen und griff zufolge der kräftigen Erwärmung die Elektroden beträchtlich an. Er war nie vertikal, sondern es hatte bei der langsamen Bewegung der negative Fußpunkt einen Vorsprung vor dem positiven. Bei 6,70 mm Elektrodenabstand ging er rechtwinkelig von der Kathode aus, während das positive Ende einen spitzen Winkel mit der Anode bildete.

Eine Untersuchung der Elektrodenspannung zeigte, daß diese bei der langsam rotierenden Entladung beträchtlich kleiner war als bei der schnell rotierenden. In einem Falle bei 1,21 mm Elektrodenabstand, in dem der Bogen zwischen den beiden Formen wechselte, wurde die Elektrodenspannung beim langsam rotierenden Bogen zu 43,6 Volt bei 1,48 Amp., und beim schnell rotierenden zu 52,0 Volt bei 1,45 Amp. gefunden.

Die langsam rotierende Bogenform, die also neben der schnell rotierenden bei Kupfer beobachtet worden ist, wurde auch erhalten, wenn beide Elektroden aus Kohle waren, zwischen welchen die schnell rotierende Form besonders bei niedrigen Stromstärken unmöglich zu erhalten zu sein scheint. Bei 1,21 mm Bogenlänge wurden einige Versuche gemacht, die langsame Form zu studieren. Nachdem Versuche mit sehr kräftigem Magnetfeld größere Geschwindigkeit zu erhalten mißlungen waren, da der Bogen erlosch, wurden einige Versuche in schwächerem Feld gemacht, um zu sehen, wie die Geschwindigkeit, die unmittelbar mit einer Stoppuhr bestimmt wurde, mit dem Bogenstrom variierte. Es wurde dabei festgestellt, daß die Rotation nicht konstant war. Der erste Umlauf ging ziemlich langsam vor sich, dann nahm die Geschwindigkeit zu und wurde gewöhnlich während des anderen oder des dritten Umlaufs am größten, um nachher wieder zu sinken. Die Geschwindigkeit steigt mit dem Bogenstrom. Photographische Versuche, sie zu bestimmen, zeigten auch, daß sie sehr ungleichmäßig war; die Entladung schien zwischen beiden Formen zu wechseln.

Nicol gibt an, daß man, wenn die Elektroden ein zweites Mal ohne Neupolieren verwendet wurden, teils eine bedeutend kleinere Rotationsgeschwindigkeit besonders bei Bogenlängen kleiner als 2 mm, teils eine 3—4 Volt höhere Elektrodenspannung erhält. Mit Kupfer- und Silberelektroden wurden einige Versuche gemacht, um diese Verhältnisse zu untersuchen. Aus diesen geht hervor, daß weder eine größere Veränderung der Elektrodenspannung, noch eine solche Abnahme der Rotationsgeschwindigkeit bei den von mir verwendeten Bogenlängen wahrgenommen werden konnte. Ich habe deshalb regelmäßig 3—4 Aufnahmen ohne Neupolieren gemacht und nur bei größeren Stromstärken und wenn der Bogen geneigt war, an der Innenkante der Elektroden zu rotieren, sind diese öfter poliert worden. Dagegen habe ich beobachtet, daß eine Aufnahme unmittelbar nach Bildung des Bogens sehr oft einen niedrigeren Wert gibt, als wenn man 8—10 Sek. wartet. Ursache ist wahrscheinlich die, daß die Temperaturverhältnisse nicht sogleich konstant werden.

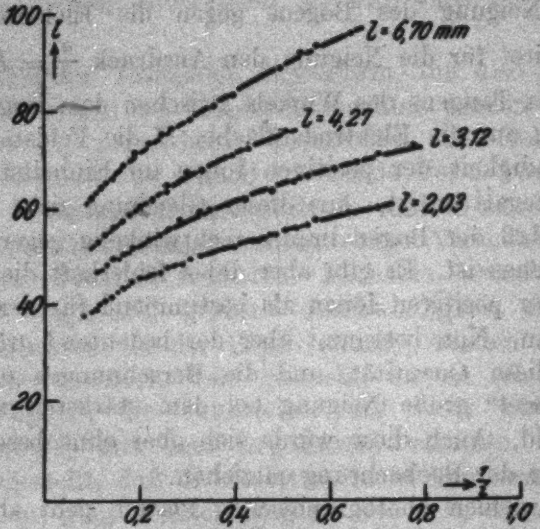
Eine Erscheinung, die nur nebensächlich untersucht wurde, ist die Neigung des Bogens gegen die Elektrodenflächen. Nicol leitet für die Neigung den Ausdruck $\frac{a}{l} = H(k_1 - k_2)$, wo $a/l$ der Tangens des Winkels zwischen dem Bogen und der Normalen auf die Elektrodenfläche, $H$ die Feldstärke, $k_1$ die Geschwindigkeit der positiven Ionen im Einheitsfeld und $k_2$ die der negativen ist. Aus dieser Gleichung zieht Nicol den Schluß, daß der Bogen immer rechtwinkelig gegen die Elektrodenflächen ist. Er gibt aber dabei fehlerhaft die Geschwindigkeit der positiven Ionen als bestimmend für den Ausdruck $k_1 - k_2$ an. Nun bestimmt aber der bedeutend größere Wert von $k_2$ diese Quantität, und die Berechnungen geben dann eine etwa 4° große Neigung bei dem stärksten verwandten Magnetfeld. Auch diese würde sich aber ohne besondere Anordnungen der Beobachtung entziehen.

Aus meinen photographischen Platten geht aber hervor, daß besonders bei kleineren Rotationsgeschwindigkeiten der Bogen immer einen gewissen Winkel mit der Normalen der Elektrodenfläche bildet, der bis zu etwa 45° erreichen kann. Dieser Winkel nimmt sowohl mit wachsendem Magnetfeld als auch mit wachsendem Bogenstrom ab und wird bei größeren Bogenlängen am besten wahrgenommen. Diese Neigung kann durch die erwähnte Gleichung nicht erklärt werden, sondern scheint dadurch verursacht zu sein, daß die positiven Ionen in der Nähe der Anode größere Massen haben als in den übrigen Teilen des Bogens.

### B. Charakteristik des rotierenden Bogens.

Die Kenntnis des Spannungsabfalls längs des Bogens ist, wie später gezeigt wird, notwendig, um die Ionengeschwindigkeit zu berechnen. Bei den meisten Elektrodenkombinationen ist deshalb der Zusammenhang zwischen Stromstärke und Elektrodenspannung bei verschiedenen Elektrodenabständen bestimmt worden. Bei diesen Bestimmungen ist die obengenannte Neigung des Bogens nicht berücksichtigt, die bei kleinerem Bogenstrom die Werte etwas beeinflussen würde.

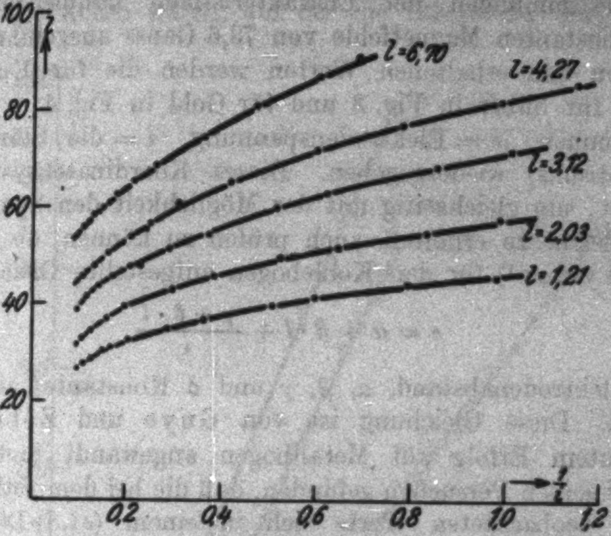
Nicol gibt an, daß er anfangs zu finden glaubte, daß die Elektrodenspannung durch die Rotationsgeschwindigkeit beeinflußt wurde, daß aber genauere Versuche zeigten, daß dies nicht der Fall war. Da ich Ursache hatte, an diesem Ergebnis zu zweifeln, machte ich bei 3,12 mm Elektrodenabstand bei Silber eine Beobachtungsreihe mit konstantem Bogenstrom, aber verschiedenen Magnetfeldern und folglich auch verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten. Eine Beobachtungsreihe wurde bei fallender und unmittelbar danach eine bei steigender Geschwindigkeit aufgenommen, ohne die Elektroden neu zu polieren, wodurch die Bedeutung des Anlaufens eliminiert und die Fehler vermieden wurden, die unvermeidlich bei Neupolieren auftreten, da die Elektrodenabstände nie völlig gleich gemacht werden können. Die er-



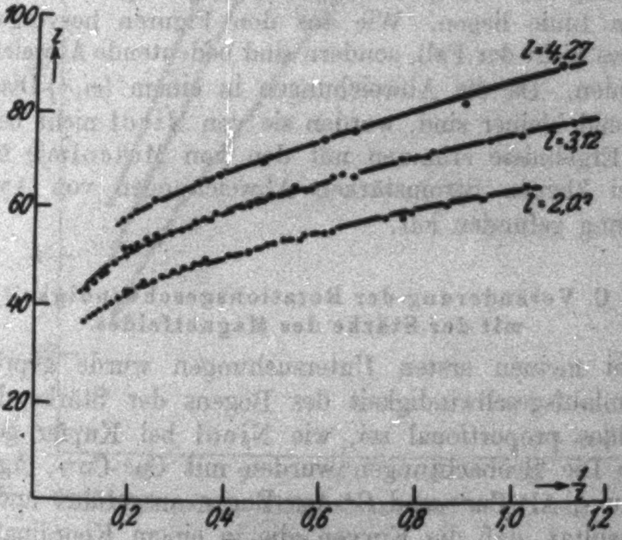
Kupferelektroden.

Fig. 2.

haltenen Werte zeigen, daß die Elektrodenspannung mit der Stärke des Magnetisierungsstromes und folglich auch mit



**Silberelektroden.**
**Fig. 3.**



**Goldelektroden.**
**Fig. 4.**

der Rotationsgeschwindigkeit zunimmt. Eine Vergrößerung des Magnetisierungsstromes von 1—4 Amp. verursachte, daß die Spannung mit 4 Volt stieg. Da die Elektrodenspannung also von der Umlaufgeschwindigkeit beeinflußt wird, sind die Bestimmungen der Charakteristiken hauptsächlich in dem konstanten Magnetfelde von 78,6 Gauss ausgeführt.

Von den erhaltenen Werten werden die für Kupfer in Fig. 2, für Silber in Fig. 3 und für Gold in Fig. 4 in $(e, 1/i)$-Diagrammen ($e$ = Elektrodenspannung, $i$ = die Stärke des Bogenstroms) wiedergegeben. Dieses Koordinatensystem ist gewählt, um gleichzeitig mit der Möglichkeit den Spannungsabfall leicht zu erhalten, auch prüfen zu können, ob die von Frau Ayrton[1]) für den Kohlebogen aufgestellte Gleichung:

$$e = \alpha + \beta \cdot l + \frac{\gamma + \delta \cdot l}{i}$$

($l$ = Elektrodenabstand, $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ und $\delta$ Konstante) auch hier genügt. Diese Gleichung ist von Guye und Zébrikoff[2]) mit gutem Erfolg auf Metallbogen angewandt und Nicol hat bei seinen Versuchen gefunden, daß die bei dem rotierenden Bogen beobachteten Werte sich in einem $(ei, i)$-Diagramm einer geraden Linie nahe anschließen. Die Gleichung fordert auch, daß die Werte in einem $(e, 1/i)$-Diagramm auf einer geraden Linie liegen. Wie aus den Figuren hervorgeht, ist aber dies nicht der Fall, sondern sind bedeutende Abweichungen vorhanden. Da die Abweichungen in einem $(ei, i)$-Diagramm bedeutend kleiner sind, wurden sie von Nicol nicht beachtet. Diese Ergebnisse stimmen mit den von Malcolm[3]) überein, der bei kleinen Stromstärken Abweichungen von Ayrtons Gleichung gefunden hat.

### C. Veränderung der Rotationsgeschwindigkeit mit der Stärke des Magnetfeldes.

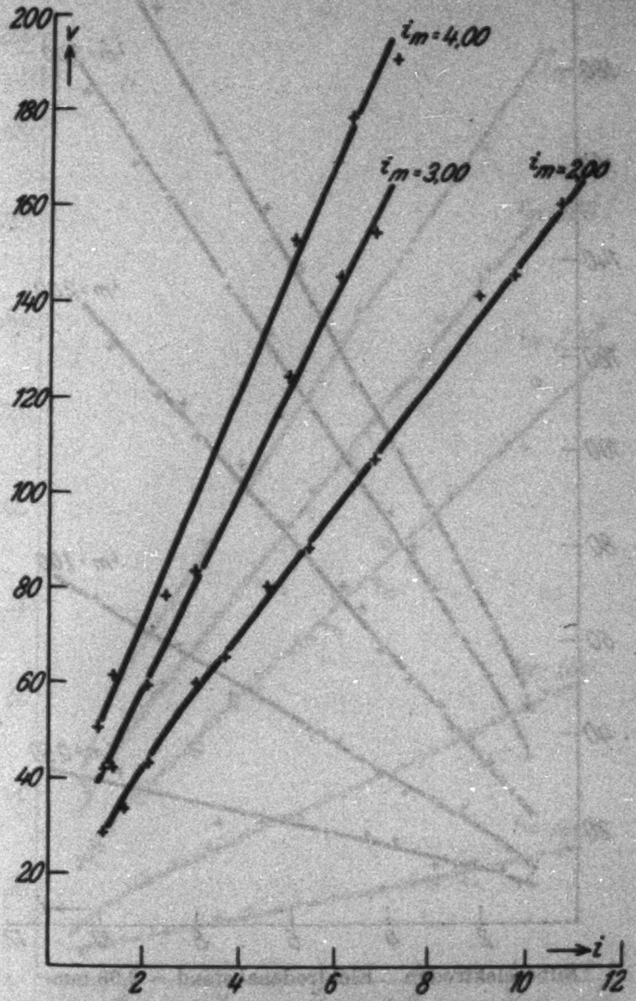
Bei meinen ersten Untersuchungen wurde geprüft, ob die Umlaufsgeschwindigkeit des Bogens der Stärke des Magnetfeldes proportional sei, wie Nicol bei Kupfer gefunden hatte. Die Beobachtungen wurden mit $Cu^{+}$-$Cu^{-}$-, $Ag^{+}$-$Ag^{-}$-, $Au^{+}$-$Au^{-}$-, $Al^{+}$-$Cu^{-}$- und $C^{+}$-$Ag^{-}$-Bogen ausgeführt und gaben als Resultat, daß die Kurven, die in einem Koordinatsystem den Zusammenhang zwischen der Rotationsgeschwindigkeit und der Stärke des Magnetfeldes zeigten, ein wenig konkav gegen die Achse waren, auf der die Stärke des Magnetfeldes

---

[1]) H. Ayrton, The electric arc. London 1902.

[2]) C.-E. Guye u. L. Zébrikoff, Phys. Zeitschr. 8. S. 703. 1907.

[3]) H. W. Malcolm, Phys. Zeitschr. 8. S. 471. 1907.

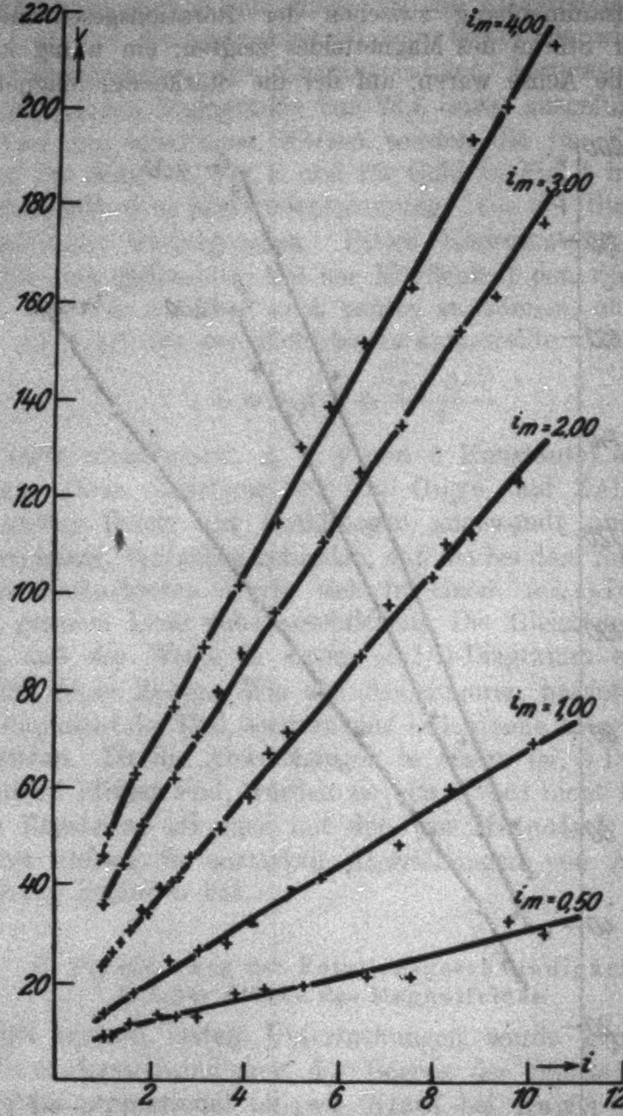


Silberelektroden. Elektrodenabstand = 1,21 mm.

Fig. 5.

aufgetragen war. Bei Kupferelektroden waren jedoch die Abweichungen von einer geraden Linie am kleinsten.

Die erhaltenen Kurven sind hier nicht wiedergegeben,



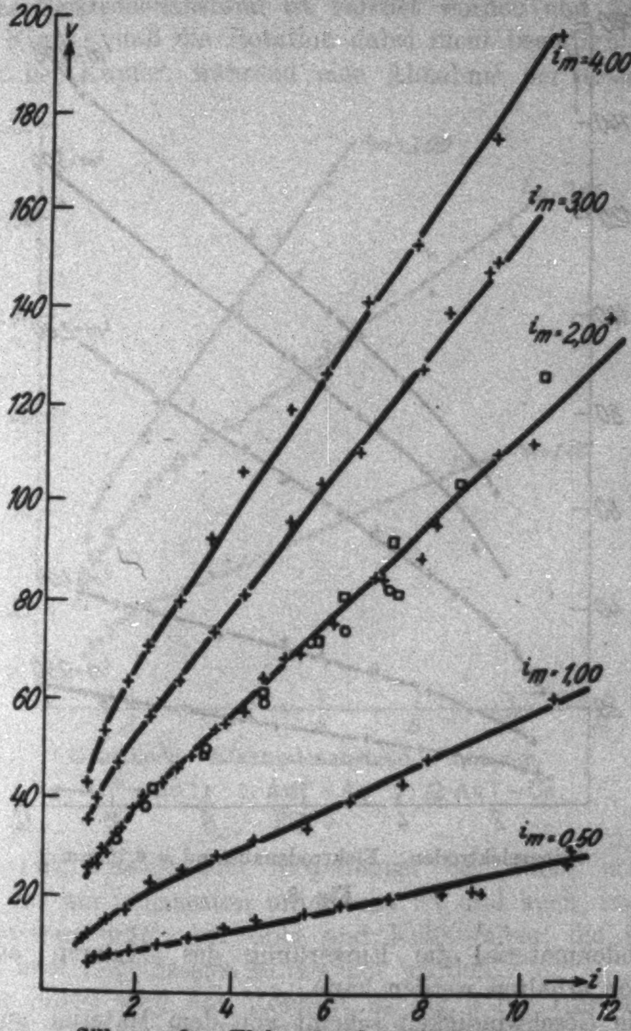
**Silberelektroden. Elektrodenabstand = 2,08 mm.**

**Fig. 6.**

weil dasselbe Resultat auch aus den Kurven in Fig. 5—12, die den Zusammenhang zwischen Rotationsgeschwindigkeit und Stromstärke in verschiedenen Magnetfeldern zeigen, abgelesen werden kann.

### D. Veränderung der Rotationsgeschwindigkeit mit dem Bogenstrom.

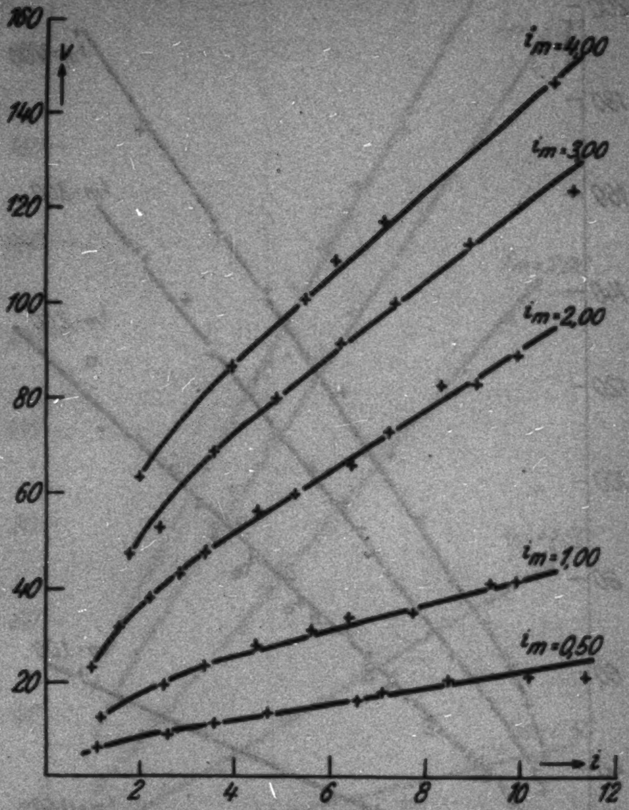
**Nicol** fand, daß die Geschwindigkeit des Bogens linear mit dem Bogenstrom wuchs, ein Resultat, daß bei allen untersuchten Elektroden, die niedrigen Stromstärken ausgenommen, zu gelten scheint.



Silberanode. Elektrodenabstand = 3,12 mm.
+ $Ag^+ - Ag^-$; □ $Ag^+ - Cu^-$; ○ $Ag^+ - Au^-$.

Fig. 7.

Der Veränderung der Rotationsgeschwindigkeit mit dem Bogenstrom ist besondere Aufmerksamkeit gewidmet, weil durch Zusammenstellung dieser Geschwindigkeiten für gleichen Bogenstrom, Magnetfeld und Bogenlänge aber verschiedenes Elektrodenmaterial die Einwirkung des letzteren auf die Rotation erhalten werden kann.



Silberelektroden. Elektrodenabstand = 6,70 mm.

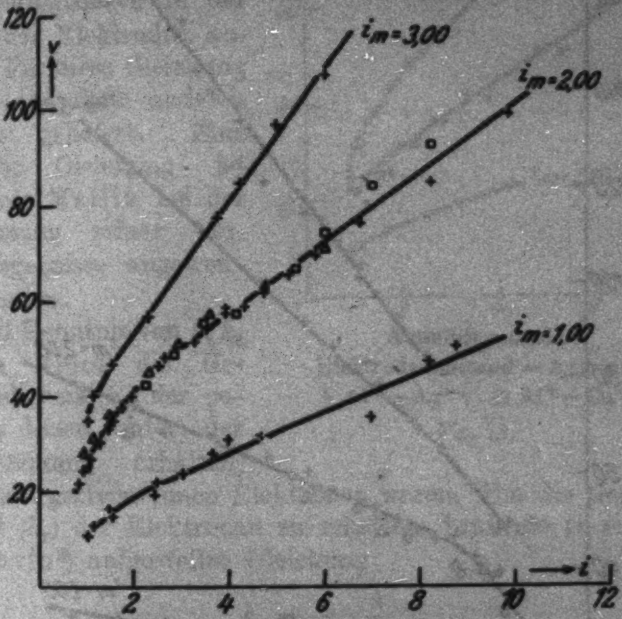
Fig. 8.

Die Geschwindigkeit scheint von dem Material, aus dem die Anode besteht, bestimmt zu sein. Deshalb sind die Resultate nach den Anoden geordnet.

Die Bestimmungen sind in mehreren verschiedenen Feldern gemacht, um einen sicheren Vergleich zwischen den Resultaten bei verschiedenen Metallen und Bogenlängen zu erhalten.

Den in den Figuren angegebenen Stromstärken in den Magnetisierungssolenoiden ($i_m$): 0,50, 1,00, 2,00, 3,00 und 4,00 Amp. entsprechen die Feldstärken: 15,5, 33,9, 73,6 111,6 und 145,3 Gauss.

Der Elektrodenabstand ist varriiet worden und das Resultat Nicols, daß die Rotation dabei nicht beeinflußt wird, stimmt bei Kupfer, während eine Abnahme der Geschwindigkeit mit zunehmender Bogenlänge bei Silber erhalten wurde, das am genauesten untersucht ist und auch, obgleich nicht so ausgeprägt, bei Gold und Kohle-Silber, die jedoch nur bei zwei Bogenlängen untersucht wurden.

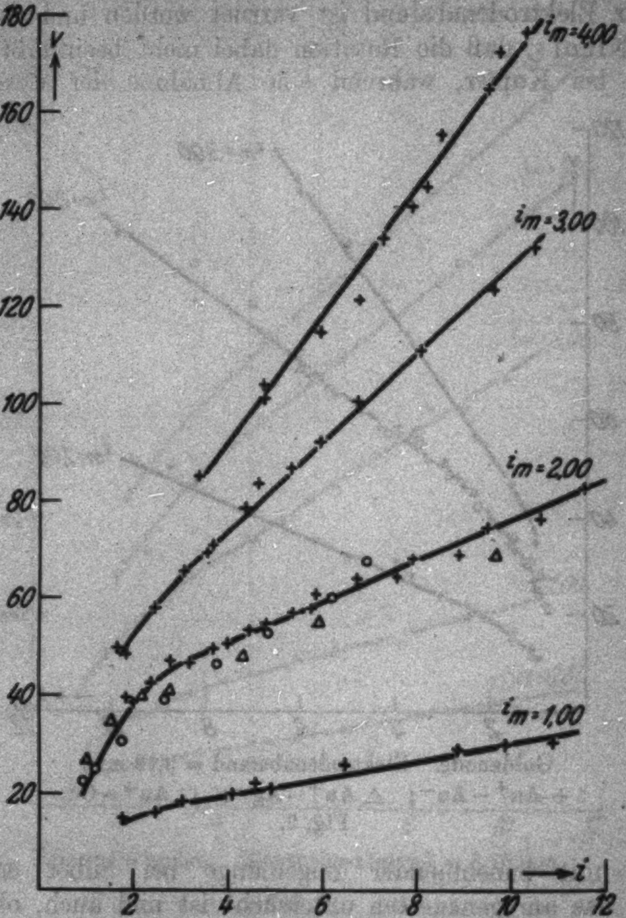


Goldanode. Elektrodenabstand = 3,12 mm.
+ $Au^+ - Au^-$; △ $Au^+ - Ag^-$; □ $Au^+ - Cu$.
Fig. 9.

Für Silber wird das Resultat in Fig. 5 für 1,21 mm, in Fig. 6 für 2,03 mm, in Fig. 7 für 3,12 mm und in Fig. 8 für 6,70 mm Elektrodenabstand wiedergegeben. Dagegen werden hier die Resultate bei Gold (Fig. 9), Kupfer (Fig. 10), Aluminium (Fig. 11) und Kohle (Fig. 12) nur für 3,12 mm angeführt, obgleich Kupfer, Gold und Kohle auch bei 2,03 mm und Kupfer außerdem bei 6,70 mm untersucht sind.

## IV. Zusammenstellung und Diskussion der Resultate.

Aus der Rotationsgeschwindigkeit des Bogens berechnete Nicol das Produkt von den Geschwindigkeiten der positiven



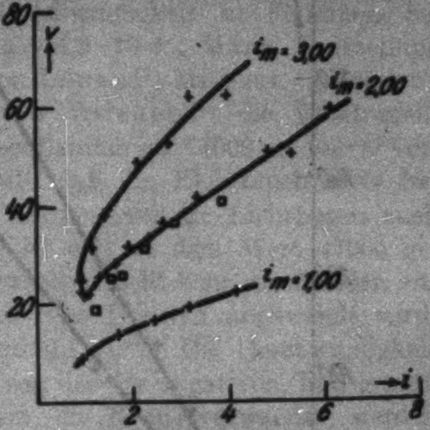
**Kupferanode. Elektrodenabstand = 3,12 mm.**
+ $Cu^+ - Cu^-$; △ $Cu^+ - Ag^-$; ○ $Cu^+ - Au^-$.

Fig. 10.

und negativen Ionen mit Hilfe einer Gleichung $v = H \cdot X \cdot k_1 k_2$ ($v$ = transversele Geschwindigkeit des Bogens, $H$ = die Stärke des Magnetfeldes, $X$ = der Spannungsabfall im Bogen, $k_1$ und $k_2$ = die Geschwindigkeiten der positiven und negativen Ionen im Einheitsfeld). Diese Relation ist von Wilson und

Martyn[1]) unter den Voraussetzungen aufgestellt, daß der Bogen als ein Konvektionsstrom von positiven und negativen Ionen betrachtet werden kann, der als Ganzes beeinflußt wird und daß der Spannungsabfall längs des Bogens konstant ist, was bei ungeschichteten Entladungen angenähert der Fall ist, wenn man von den Verhältnissen in der Nähe der Elektroden absieht. Für diese Gleichung hat Nicol einen anderen Beweis geliefert. Eine ähnliche Gleichung ist auch von Mallik bei der Verwertung seiner Versuchsergebnisse angewendet worden.

Mit Kenntnis von $k_1 k_2$ konnte Nicol die Geschwindigkeit ($k_1$) der positiven Ionen unter der Voraussetzung erhalten, daß die negativen Ionen Elektronen waren. Um die Geschwindigkeit ($k_2$) der Elektronen zu erhalten, benützte er eine von Langevin[2]) aufgestellte Gleichung



Aluminiumanode.
Elektrodenabstand = 3,12 mm
+ $Al^+ - Ag^-$; □ $Al^+ - Cu^-$.
Fig. 11.

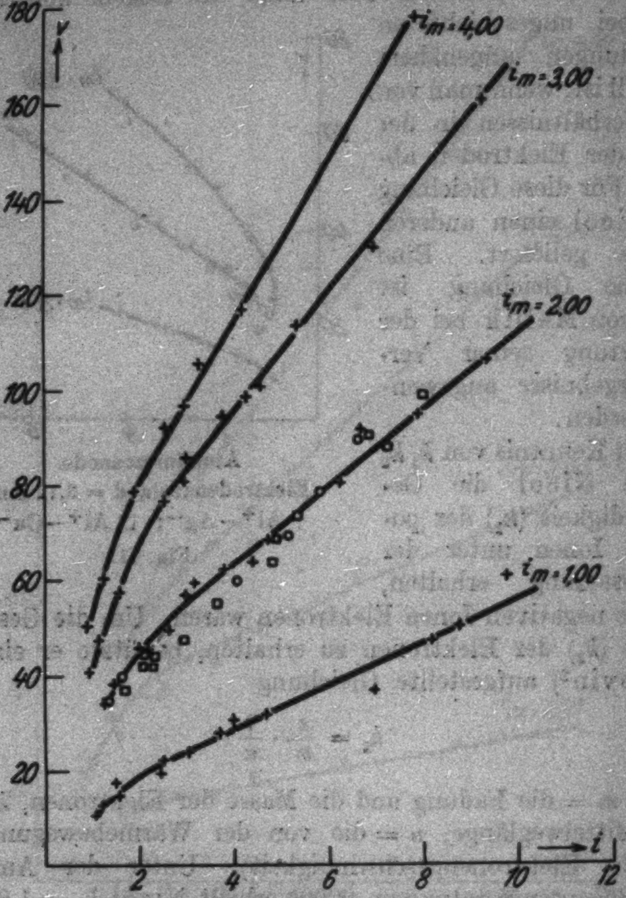
$$k_2 = \frac{e}{m} \cdot \frac{\lambda}{u}$$

($e$ und $m$ = die Ladung und die Masse der Elektronen, $\lambda$ = die freie Mittelweglänge, $u$ = die von der Wärmebewegung verursachte Elektronengeschwindigkeit). Unter der Annahme einer Bogentemperatur von 2000° erhielt Nicol $k_2 = 1{,}83 \cdot 10^{-4}$ und da er z. B. bei 6 Amp. im Bogen $k_1 k_2 = 10^{-9}$ hatte, war der entsprechende Wert von $k_1$ gleich $5{,}5 \cdot 10^{-6}$. Die Geschwindigkeit der positiven Ionen wäre folglich $^1/_{30}$ von der der Elektronen, und wenn die Geschwindigkeiten den Massen umgekehrt proportional sind, müssen die Massen der positiven Ionen nur 900 mal größer als die der Elektronen sein oder ungefähr von derselben Größenordnung wie die des Wasserstoffatoms. Wie früher genannt folgerte **Nicol** hieraus, daß

---

[1]) H. A. Wilson u. G. H. Martyn, a. a. O. S. 425.

[2]) P. Langevin, Theses. S. 47. Paris 1902.



Kohleanode. Elektrodenabstand = 3,12 mm.
+ $C^+-Ag^-$; □ $C^+-Cu^-$; ○ $C^+-Au^-$.

Fig. 12.

die positiven Ionen dieselben Träger der Elektrizität sind, die **J. J. Thomson** bei den Kanalstrahlen gefunden hatte.

Eine nähere Prüfung der Berechnungen **Nicols** zeigt, daß der von ihm benutzte Wert der Elektronengeschwindigkeit ($k_2$) zu klein ist. Mit einer neueren Gleichung von Langevin[1])

$$k_2 = \frac{e}{m} \cdot \frac{\lambda}{\mu} \cdot 0{,}81$$

berechnet Marx[2]) diese Geschwindigkeit in Flammen bei etwa 2000° und erhält $k_2 = 4{,}3 \cdot 10^{-4}$. Marx Darstellung der Flammenleitung wird von Lenard[3]) kritisiert. Letzterer[4]) hatte aus Bestimmungen von Wilckens[5]) die Elektronengeschwindigkeit in der Bunsenflamme zu 74000 cm $\sec^{-1}$/Volt $\mathrm{cm}^{-1}$ berechnet, für den Fall, daß die Elektronen stets frei sind und immer reflektiert werden, was im Lichtbogen auch der Fall sein möge. Später ist er[6]) zu dem Wert 47000 gekommen, der von dem Marxschen nicht sehr verschieden ist.

Wenn dieser letzte Wert von Lenard angewandt wird, ist $k_2 = 4{,}7 \cdot 10^{-4}$ und $k_1$ wird $2{,}1 \cdot 10^{-6}$. Die Geschwindigkeit der positiven Ionen ist $^1/_{220}$ von der der negativen, und gemäß denselben Berechnungsgründen, die Nicol verwandte, werden die Massen der positiven Ionen 50000 mal größer als die der Elektronen. Wenn die Masse des Wasserstoffatoms 1830 mal größer als die des Elektrons ist, würden die positiven Ionen Träger mit dem Atomgewicht 27 sein. Die Berechnung ist aber unter der Voraussetzung ausgeführt, daß die Massen den Quadraten der Geschwindigkeiten umgekehrt proportional sind, was nicht richtig ist, da die mittlere Weglänge der Elektronen größer ist als die der positiven Ionen. Der Endwert ist deshalb zu groß. Bei 6 Amp. im Bogen ist aber wahrscheinlich die Temperatur viel höher als in der Bunsenflamme, was einem höheren Wert für $k_2$ entspricht. Man kann also sagen, daß der Wert für $k_1 k_2$ damit vereinbar ist, daß die negativen Ionen Elektronen sind und die positiven von derselben Größenordnung wie die der Luftmoleküle.

Townsend[7]) hat die Bewegung der Ionen berechnet, wenn in einem rechtwinkeligen Koordinatensystem die elektrische

---

1) P. Langevin, Ann. de chim. et de phys. (8) 5. S. 245. 1905.

2) E. Marx, Handb. d. Radiologie IV. S. 719. 1917.

3) P. Lenard, Ann. d. Phys. (4) 60. S. 377. 1919.

4) P. Lenard, Heidelberg. akad. Sitzungs-Ber. A. 17. S. 18. 1914.

5) E. Wilckens, Diss. Heidelberg 1916.

6) P. Lenard, Ann. d. Phys. (4) 61. S. 684. 1920.

7) J. S. Townsend, Handb. d. Radiologie I. S. 87. 1920.

Kraft in der Richtung der $X$-Achse wirkt und die magnetische in der der $Z$-Achse. Die Differentialgleichungen der Bewegung werden:

$$m \frac{d^2 x}{d t^2} = X \cdot e - H \cdot e \frac{d u}{d t},$$

$$m \frac{d^2 y}{d t^2} = H \cdot e \frac{d X}{d t}.$$

Aus diesen erhält Townsend als Wert der Geschwindigkeit ($u$) der Ionen in der Richtung der elektrischen Kraft

$$u = X \cdot \frac{e}{m} \cdot \frac{T}{1 + \left(\frac{H \cdot e T}{m}\right)^2}$$

und für die Geschwindigkeit ($v$) in der Richtung der $Y$-Achse:

$$v = H \cdot X \cdot \left(\frac{e}{m}\right)^2 \frac{T}{1 + \left(\frac{H \cdot e T}{m}\right)^2},$$

wo $T$ das mittlere Intervall zwischen zwei Zusammenstößen ist.

Mit Hilfe dieser letzten Formel konnte ich untersuchen, ob die Geschwindigkeit nur von den positiven Ionen bestimmt wird, wie Guye und Rothen bei niedrigen Drucken gefunden haben, oder nur von den negativen. Die Berechnungen geben aber Werte von ganz anderer Größenordnung als die beobachteten, im ersten Falle kleinere und im letzten größere. Die Quantität $H \cdot e T / m$ kann bei diesen Berechnungen immer gegen eins vernachlässigt werden.

Es kann angeführt werden, daß man die Gleichung $v = H \cdot X \cdot k_1 \cdot k_2$ in der Form

$$v = H \cdot X \cdot \frac{e}{n} \cdot \frac{e}{m} \cdot T' \cdot T''$$

erhält, wenn

$$k_1 = \frac{e}{n} T' \quad \text{und} \quad k_2 = \frac{e}{m} T''$$

gesetzt wird.

Wie schon oben bei den Nicolschen Berechnungen angeführt, wird die Rotationsgeschwindigkeit mit Hilfe der Gleichung $v = H \cdot X \cdot k_1 \cdot k_2$ annähernd richtig berechnet, wenn man annimmt, daß die positiven von der Größe der Luftmoleküle und die negativen Ionen Elektronen sind.

Eine solche Berechnung wird für die Feldstärke $H = 73{,}6$ Gauss durchgeführt, und mit Hilfe der Bogencharakteristiken wird $X$ für die Elektronen in der Bunsenflamme zu etwa 100 Volt cm$^{-1}$ geschätzt. Für $k_2$ wird der obengenannte, von Lenard berechnete Wert angewandt. Lenard[1]) hat auch die Wanderungsgeschwindigkeit monomolekularer Träger in Luft berechnet und den Wert 14,8 cm sec$^{-1}$/Volt cm$^{-1}$ erhalten. Wenn die Wanderungsgeschwindigkeit annähernd wie die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen wächst, erhält man bei 2000° $k_1 = 14{,}8 \cdot 3{,}9$. Wenn diese Werte in die Gleichung $v = H \cdot X \cdot k_1\, k_2$ eingesetzt werden, erhält man $v = 200$ cm sec$^{-1}$, eine Geschwindigkeit, die etwa 31 Umläufe per Sek. in meinen Versuchen entspricht. Diese Rotationsgeschwindigkeit wird bei dem angewandten Magnetfeld für einen Bogenstrom von etwa 1,5 Amp. bei Kupfer, Silber und Gold gefunden.

Daß der berechnete Wert in der Tat für einen Bogenstrom von 1,5 Amp. erhalten wird, muß eine ziemlich gute Übereinstimmung zwischen den bestehenden Verhältnissen und den gemachten Annahmen voraussetzen. Es ist wahrscheinlich, daß man schon bei dem genannten Bogenstrom mit einer Temperatur von etwa 2000° rechnen muß.

Eine weitere Stütze für die Anwendbarkeit der genannten Gleichung ist die Tatsache, daß sie die Erklärung einiger Veränderungen der Rotationsgeschwindigkeit ermöglicht.

Wenn man mit derselben Anode Kathoden aus verschiedenen Metallen kombiniert, erhält man bei gleichem Bogenstrom, Magnetfeld und Bogenlänge dieselbe Rotationsgeschwindigkeit. Die kleinen Abweichungen, die vorhanden sind, können teils durch Versuchsfehler, teils durch die eigenartigen Verhältnisse in der Nähe der Kathode verursacht werden. Diese übereinstimmenden Rotationsgeschwindigkeiten lassen sich erklären, wenn die negativen Ionen ausschließlich Elektronen sind. Man kann auch an die Möglichkeit denken, daß sie aus einer Mischung von Elektronen und negativ geladenen Luftmolekülen bestehen. Aber wenn nur ein kleiner Teil solche schwerere Ionen sein würden, wäre doch die Durchschnittssumme der Massen der negativen Ionen gewachsen, so daß die oben genannte Gleichung zu denselben unwahrscheinlichen positiven Ionen führen würde, die Nicol zu finden glaubte. Da die Wahrscheinlichkeit für positive Ionen mit

---

[1]) P. Lenard, Ann. d. Phys. (4) 61. S. 665. 1920.

OBERLIN COLLEGE

geringerer Masse als die der Luftmoleküle besonders klein ist, ist auch die Wahrscheinlichkeit für negative Ionen in nennenswerter Anzahl mit größerer Masse als die der Elektronen ebenso klein. Es ergibt sich also, daß die negativen Ionen praktisch vollständig Elektronen sind, wodurch die Schlußfolgerung von **Stark**, **Retschinsky** und **Schaposchnikoff**[1]) bestätigt und geschärft wird.

Aus Fig. 9, die die Verhältnisse bei Gold wiedergibt, ersieht man, daß bei niedrigen Stromstärken die Geschwindigkeit dem Bogenstrom nahezu proportional ist, und daß bei höheren Stromstärken ein linearer Zusammenhang zwischen ihnen vorhanden ist. Auch bei den übrigen Elektrodenkombinationen haben die Kurven, obgleich nicht so ausgeprägt, dasselbe Aussehen. **Nicol**, der keinen schwächeren Bogenstrom als 2 Amp. verwendete, hat nur den letzten Teil der Kurve gefunden.

Eine genügende Erklärung dieses Verlaufes wird durch die Gleichung $v = H \cdot X \cdot k_1 k_2$ ermöglicht, weil bei niedrigen Stromstärken die positiven Ionen wahrscheinlich hauptsächlich aus Luftmolekülen bestehen, bei größeren aber, bei denen die Temperatur höher ist und eine rege Verdampfung des Elektrodenmaterials stattfindet, auch positiv geladene Metallmoleküle, deren Anzahl mit der Stromstärke zunimmt, an der Leitung teilnehmen. Tatsächlich macht es die Erfahrung wahrscheinlich, daß man es bei kleinen Stromstärken mit sogenanntem Glimmbogen zu tun hat. **Malcolm**, der den Übergang zwischen Glimmentladung und Lichtbogen untersuchte, fand, daß die Entladung bei Kupferelektroden in Luft von atmosphärischem Druck erst bei 0,5 Amp. endgültig in eine Entladung mit negativem Bogen übergeht und erst bei noch höheren Stromstärken der positive Krater ausgebildet wird. Bei rotierendem Bogen wird natürlich durch die Rotation die Erwärmung der Anode verhindert, die notwendig ist, um dem Bogen an der Anode reinen Bogencharakter zu geben. Die Anodenfläche zeigt sich auch hier bei den kleinsten angewandten Stromstärken ausgebreitet, was **Malcolm** für den Glimmbogen kennzeichnend gefunden hat, und erst bei etwa 2—3 Amp. zieht sie sich zusammen.

---

[1]) **J. Stark**, **T. Retschinsky** u. **A. Schaposchnikoff**, Ann. d. Phys. (4) 18. S. 213. 1905.

Unter diesen Verhältnissen hat man bei niedrigen Stromstärken, bis zu etwa 2 Amp., ungefähr dieselbe Rotationsgeschwindigkeit bei verschiedenen Elektroden zu erwarten, weil sich dieselben Ionen im Bogen befinden. Ein Vergleich der Kurven für Kupfer, Silber, Gold und Kohle zeigt, daß dies auch annäherungsweise der Fall ist. Der etwas höhere Wert der Kohle kann durch eine höhere Bogentemperatur erklärt werden, da die Elektrodenspannung größer und die Wärmeleitfähigkeit der Elektrode kleiner ist als bei den übrigen. Daß Aluminium kleinere Werte gibt, steht wahrscheinlich mit dem niedrigeren Siedepunkt in Zusammenhang, der dazu Anlaß gibt, daß die Kurve früher abbiegt.

Man könnte erwarten, daß bei stärkerem Bogenstrom die Geschwindigkeiten sich nach steigendem Atomgewicht des Anodenmetalls ordnen würden. Dies ist aber nicht der Fall. Eine Zusammenstellung der Kurven zeigt, daß die Geschwindigkeiten des Kohlebogens am größten sind, und daß dann Silber, Gold, Kupfer und Aluminium in dieser Ordnung folgen. Gold und Silber müssen also ziemlich geringe Geneigtheit besitzen als positive Ionen im Bogen aufzutreten, während Kupfer und Aluminium, vielleicht in Form von Oxyden, lebhafter an der Leitung als Ionen teilnehmen. Was Kohle betrifft, sind Schlußfolgerungen schwerer zu ziehen.

Die Erklärung des langsam rotierenden Bogens, der bei Kupfer und Kohle beobachtet wurde, würde in Übereinstimmung mit den Resultaten von Guye und Rothen darin zu suchen naheliegen, daß die Ablenkung der positiven Ionen die Rotationsgeschwindigkeit bestimmt, da aber diese nicht konstant ist, können auch andere Erklärungen gefunden werden. Daß die Elektrodenspannung, wie oben erwähnt, bei diesem Bogen niedriger ist als bei den schnell rotierenden, ist dadurch verursacht, daß teils die Kühlung der Elektroden bei dem ersten Bogen geringer ist, teils letzterer bei niedrigen Stromstärken, wo die Beobachtungen gemacht werden, im Gegensatz zu den anderen sicher Glimmbogen mit größerem Anodengefälle als bei dem gewöhnlichen Bogen ist.

Da ich hoffe, daß diese Untersuchung zu einem besseren Verständnis der komplizierten Verhältnisse im Lichtbogen beitragen kann, ist es meine Absicht, die Arbeit fortzusetzen und zu erweitern.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Physikalischen Institut der Universität Upsala ausgeführt.

Meinem hochverehrten verstorbenen Lehrer, Hrn. Professor Dr. Granqvist bin ich großen Dank schuldig für die Anregung zu dieser Arbeit und für das große Interesse, mit dem er dieselbe immer förderte.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 27. November 1923.)

## 5. *Berichtigung zur Arbeit „Die Rolle des Standorts in der Relativitätstheorie" von A. H. Bucherer.*

In Band 73, Seite 399, Zeile 15 von unten und Seite 401, Zeile 11 von unten steht versehentlich Potential der Erde anstatt Potential der Erdentfernung.

(Eingegangen 18. März 1924.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

# Messbrücken u.
# Galvanometer

[illegible]

SIEMENS [illegible]

[illegible]

1924. № 10.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 74.

---

# 1. *Über die elektromotorischen Eigenschaften der Gläser;*

### *von Hans Schiller.*

## Einleitung.

Man kann im wesentlichen zwei Gruppen von elektromotorischen Kräften unterscheiden, die für das elektrische Verhalten der Gläser von Wichtigkeit sind, nämlich die berührungselektrischen Erscheinungen und die elektromotorischen Kräfte der Polarisation.

In die eine kann man alle jene elektromotorischen Kräfte zählen, die bei Berührung von Glasoberflächen mit verschiedenen Materialien, seien sie nun fester oder flüssiger Natur, entstehen. Hierzu gehören unter anderem jene Kräfte, die bei Berührung von Glas mit Amalgamen, vor allem Natriumamalgam, auftreten. Diese Erscheinungen wurden von G. Meyer[1]) untersucht, der die Kette: verdünntes Na–Amalgam–Glas–konzentrierteres Na-Amalgam als Konzentrationskette in bezug auf das Natriumion auffaßte. An dieser Stelle interessieren uns aber vor allem die elektromotorischen Kräfte an der Grenze von Glas und wässeriger Lösung. Auch hierüber liegen eine Reihe älterer Arbeiten vor, von denen ich der Vollständigkeit halber die wichtigsten zitieren will.[2]) Von neueren Arbeiten sind zu erwähnen die Untersuchungen von Max Cremer[3]), der das Glas als eine in bezug auf das Na-Ion semipermeable Wand auffaßte, eine Anschauung, die die beobachteten Erscheinungen nur gezwungen erklären könnte; Cremer selbst versucht gar nicht eine genauere Anwendung seiner in der zitierten Arbeit entwickelten Theorien auf die von ihm bei Glas gefundenen Versuchsergebnisse. Eine allgemeine Theorie gab zuerst Haber[4]) auf Grund von gemeinsam mit Klemensiewicz-

---

1) G. Meyer, Wied. Ann. 40. S. 244. 1890.

2) Buff, Liebigs Ann, 90. S. 289. 1857; W. Thomson, Proc. Roy. Soc. 23. S. 463. 1875; W. Giese, Wied. Ann. 9. S. 205. 1880.

3) M. Cremer, Zeitschr. f. Biologie. Neue Folge. 29. S. 562. 1906.

4) F. Haber u. Z. Klemensiewicz, Zeitschr. phys. Chem. 67. S. 385. 1909.

durchgeführten Versuchen. Haber und Klemensiewicz untersuchten die Änderungen der elektromotorischen Kräfte an Glasoberflächen beim Übergang von alkalischer zu saurer Lösung bzw. umgekehrt. Die Erklärumg dieser Potentialdifferenz ist nach der Auffassung von Haber darin gegeben, daß das Glas an der Oberfläche quillt und die oberflächliche Quellschicht als „feste Wasserphase“ aufgefaßt werden kann, d. h., daß die in der Oberfläche vorhandenen $H^{\cdot}$- und $OH^{-}$-Ionen von konstanter Konzentration und unbeweglich sind. Eine solche Wasserphase muß sich aber Änderungen der H- und OH-Ionenkonzentration gegenüber nach der von Haber entwickelten Theorie der „Grenzphasenkräfte“ wie eine metallische Wasserstoffelektrode von bestimmtem Lösungsdruck verhalten. Andere Ionen in der Lösung wären nur insofern von Einfluß, als sie die Wasserstoffionenkonzentration verändern. Sind die H- und OH-Ionen in der Oberflächenschicht nicht gänzlich unbeweglich, und ist das Produkt ihrer Konzentrationen nicht konstant, dann erscheint der Gang der elektromotorischen Kraft beim Übergang alkalisch sauer gegenüber dem einer metallischen Wasserstoffelektrode verkleinert. Freundlich und Rona[1]) fanden bei Wiederholung der Versuche von Haber und Klemensiewicz bei den von ihnen untersuchten Gläsern eine Bestätigung der Haberschen Anschauung. Auch eine Arbeit von Hughes[2]) führt nicht wesentlich über die Ergebnisse von Haber und Klemensiewicz hinaus.

Von einer anderen Ansicht dagegen ging K. Horovitz bei Versuchen aus, die ich gemeinsam mit ihm durchführte. Neben dem Einfluß der H-Ionen untersuchten wir noch den Einfluß einer Reihe anderer Ionen auf die elektromotorischen Kräfte an Glasoberflächen. Die von K. Horovitz[3]) gegebene Deutung der gefundenen Ergebnisse umfaßt folgende Hauptpunkte:

1. Die Gläser sind feste Elektrolyte[4]), in denen die Na-(Alkali)-Ionen vorwiegend die Leitung besorgen. Sie müssen

---

[1]) H. Freundlich u. P. Rona, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. 1920. S. 397.

[2]) W. S. Hughes, Journ. Amer. Chem. Soc. 44. S. 2860. 1922.

[3]) K. Horovitz, Zeitschr. f. Physik 15. S. 369. 1923.

[4]) Untersuchungen von E. Warburg, Wied. Ann. 21. S. 622. 1884 und einer Reihe anderer Forscher.

sich also nach der von **Haber**[1]) entwickelten Theorie der festen Elektrolyte, falls keine störenden Nebeneffekte vorhanden sind, wie metallische Natrium- (Alkali-) Elektroden verhalten.[2])

2. Neben den Na-Ionen enthalten aber die verschiedenen Gläser noch eine Reihe anderer Metallionen. Man wird den Gläsern also nicht eine einfache Elektrodenfunktion[3]) zuschreiben dürfen, sondern muß sie als *Mischelektrode* auffassen. In diesem Falle muß aber die Gleichgewichtsbedingung für sämtliche Ionenarten erfüllt sein. Für die elektromotorische Kraft gilt daher die Gleichung:

$$E = -RT\ln\frac{K_1}{c_1} = -RT\ln\frac{K_2}{c_2} = \ldots,$$

wobei aber „die Lösungsdrucke“ $K_1$ bzw. $K_2$ in der festen Phase mit der Ionenkonzentration in der Lösung selbst variieren. *Es wird daher das elektromotorische Verhalten bezüglich eines Ions durch die Anwesenheit anderer Ionen in der Lösung beeinflußt.*

3. Außerdem haben die Gläser die Fähigkeit, die an der Oberfläche befindlichen Ionen gegen andere Kationen der Lösung auszutauschen. So sind es in wässeriger Lösung die H-Ionen, die durch diesen Austausch aufgenommen werden. Die an das Glas angelagerten Wasserstoffionen werden nun selbst elektromotorisch wirksam und bewirken, daß das Glas sich wie eine Wasserstoffelektrode verhält. Aber nicht nur die H-Ionen, sondern auch andere Kationen, z. B. Silber, können durch Austausch gegen die Ionen des Glases zur elektromotorischen Wirksamkeit gelangen.

Es erscheint demnach nicht wahrscheinlich, daß gerade die Ausbildung der H-Elektrode wesentlich verschieden von der Ausbildung der anderen Elektrodenfunktionen, nämlich nur infolge einer oberflächlichen Quellung des Glases vor sich gehe.

Neben der berührungselektromotorischen Kraft ist aber noch die elektromotorische Wirksamkeit des Glases von Wichtigkeit, die mit dem Durchgang des elektrischen Stromes

---

1) **F. Haber**, Ann. d. Phys. **26**. S. 947. 1908.

2) Für die elektromotorische Kraft gilt daher der Ausdruck $E = -RT\ln\frac{K}{c}$, wobei $K$ eine Konstante und $c$ die Na-Ionenkonzentration in der Lösung bedeutet.

3) Vgl. S. 119.

zusammenhängt. Daß die infolge der elektrolytischen Zersetzung an den Elektroden ausgeschiedenen Produkte Anlaß zur galvanischen Polarisation geben, zeigte bereits Beetz.[1]) Die außerordentliche Widerstandszunahme des Glases bei längerem Durchgang des elektrischen Stromes ist aber nach Warburg[2]) nicht durch eine derartige „Polarisation" zu erklären: sondern infolge des Stromdurchganges findet teilweise Umwandlung des Glases in eine schlecht leitende Substanz statt, eine Veränderung, die durch Anwendung von geeignetem Elektrodenmaterial verhindert werden kann. Bei Anwendung von außerordentlich hohen Feldstärken beobachtete nun H. H. Poole[3]), daß der Widerstand des Glases keine Konstante mehr ist, sondern bei Steigerung der Feldstärke erheblich abnimmt. Günther-Schulze[4]) spricht die Ansicht aus, daß bei hohen Feldstärken neben der elektrolytischen Leitfähigkeit eine Elektronenleitung auftrete und daß daraus die Zunahme des Leitvermögens bei gesteigerter Feldstärke zu erklären wäre. Aus eigenen Versuchen geht aber hervor, daß bei hohen Feldstarken im Glase elektromotorische Gegenkräfte auftreten, die von der Größenordnung der aufgedrückten Spannung sind.[5]) Die Abweichung vom Ohmschen Gesetze wäre dann etwa so zu erklären, daß die elektromotorische Gegenkraft nicht proportional der äußeren Spannung, sondern langsamer zunimmt.

## Experimenteller Teil.[6])

Ich will nun zuerst auf die Beobachtung der elektromotorischen Gegenspannungen an Gläsern eingehen, weil die Resultate, die sich aus diesen Untersuchungen ergeben, auch für die Messung der elektromotorischen Grenzflächenkräfte von gewisser Bedeutung sind. Die Untersuchung geschah in folgender Weise: Glasröhren aus verschiedenem Material

---

1) Beetz, Pogg. Ann. 42. S. 452. 1854.

2) Warburg, Wied. Ann. 21. S. 622. 1884.

3) H. H. Poole, Phil. Mag. 42. S. 488. 1921.

4) Günther-Schulze, Phys. Zeitschr. 24. S. 212. 1923.

5) An Kristallen hat A. Joffé: Ann. d. Phys. 72. S. 461. 1923, Polarisationspannungen von einigen tausend Volt gefunden.

6) Die Versuche über die elektrische Leitfähigkeit und die Polarisationserscheinungen und auch ein Teil der übrigen Versuchsergebnisse finden sich bereits in der Dissertation des Verfassers. (Eingereicht am 21. Oktober 1922.)

(Tabelle der untersuchten Gläser, vgl. S. 113) von etwa 5 mm lichter Weite wurden an einem Ende zu einer dünnwandigen Kugel aufgeblasen. Die Länge des Halses des so entstandenen Kölbchens betrug 6—8 cm. Die Kölbchen wurden nun mit wässeriger Lösung oder Quecksilber gefüllt und in ein Becherglas, das ebenfalls mit Lösung oder Quecksilber gefüllt war, eingehängt. In die äußere und innere Füllung wurden Platindrähte als Elektroden eingeführt und durch Anlegung von äußeren Spannungen von 110, 220 bzw. 330 Volt elektrische Ströme durch die dünne Wand der Glaskugel geschickt. Die Messung der Stromstärke geschah durch ein Edelmannsches Drehspulengalvanometer mit objektiver Spiegelablesung und einer Empfindlichkeit von 2 Skalenteilen[1] für $1 \cdot 10^{-8}$ Ampere. Störungen durch Oberflächenleitungen wurden dadurch ausgeschlossen, daß der Hals der Kölbchen am oberen und unteren Ende mit einem Pizeinring umgeben wurde. Kontrollversuche ergaben, daß dann keine merkliche Oberflächenleitung auftritt.[2]

Die untersuchten Gläser zeigten (bis auf Glas 0,103, das sich als nichtleitend erwies) einen Widerstand zwischen $10^7$—$10^{10}$ $\Omega$. Die Größe des nach dem Ohmschen Gesetze berechneten Widerstandes eines bestimmten Kölbchens ist aber keine Konstante, sondern hängt von der jeweiligen angelegten Spannung ab. Dies ergeben auch die Messungen von Poole, a. a. O. Auch setzt die Stromstärke, die einer bestimmten Spannung entspricht, nicht mit dem endgültigen Wert ein, sondern sie sinkt von einem wesentlich größeren Anfangswert im Verlaufe von einigen Minuten auf ihren stationären Betrag ab. Einige Meßresultate mögen die Abweichungen vom Ohmschen Gesetze illustrieren.

Kölbchen aus Glas 1447; außen und innen Quecksilber.

| Äußere Spannung Volt | Ausschlag Skalenteile | Stromstärke Ampere | Widerstand $\Omega$ | Temperatur[3] |
|---|---|---|---|---|
| 110 | 12 | $0{,}6 \times 10^{-7}$ | $2{,}10^9$ | 17,5° |
| 220 | 25 | $1{,}3 \times 10^{-7}$ | $1{,}7 \times 10^9$ | |
| 330 | 41 | $2{,}14 \times 10^{-7}$ | $1{,}5 \times 10^9$ | |

---

[1] Ein Skalenteil = 2 mm; Skalenabstand = 2 m.

[2] Vgl. auch die Arbeit von Hughes, a. a. O.

[3] Als Temperatur ist die des Arbeitszimmers angegeben; die Erwärmung durch Stromdurchgang ist zu vernachlässigen.

Kölbchen aus Thüringerglas; außen und innen KCl-Lösung.

| Äußere Spannung Volt | Ausschlag Skalenteile | Stromstärke Ampere | Widerstand $\Omega$ | Temperatur |
|---|---|---|---|---|
| 110 | 4 | $2 \times 10^{-8}$ | $5,5 \times 10^{9}$ | 15,5° |
| 220 | 15 | $7 \times 10^{-8}$ | $3,1 \times 10^{9}$ | |
| 330 | 47 | $2,3 \times 10^{-7}$ | $1,4 \times 10^{9}$ | |

Ein Einfluß der *Dauer* des Stromdurchganges auf den Widerstand konnte bei der erreichten Meßgenauigkeit nicht konstatiert werden. Vielmehr bleibt die Stromstärke bei gegebener Spannung und unveränderter Temperatur durch viele Stunden konstant.

Daß es sich bei diesen Erscheinungen nicht so sehr um Widerstandsänderungen, sondern um das Auftreten großer elektromotorischer Gegenkräfte handelt, kann man zeigen, indem man die äußere elektromotorische Kraft abschaltet und das untersuchte Kölbchen unmittelbar über das Galvanometer kurzschließt. Die folgende Figur mit Tabelle zeigt das Abklingen der Rückstromstärke mit der Zeit. Die äußere Spannung betrug 330 Volt. Es sind zwei Meßreihen in Figur 1 und Tabelle vereinigt. Daraus ersieht man die Reproduzierbarkeit der Versuche.

Rechnet man mit einem Widerstandswert von $2 \cdot 10^{9}\ \Omega$, wie ihn die direkte Messung bei einer äußeren Spannung von 110 Volt ergeben hat, dann findet man zehn Sekunden nach Abschalten der äußeren Spannung von 330 Volt eine Gegenspannung von über 150 Volt, nach 20 Sekunden noch etwa 80 Volt. Das ist natürlich nur eine grobe Approximation, aber sie zeigt immerhin, daß die auftretenden Gegenspannungen groß sind. Eine direkte Messung der Gegenspannung wäre möglich, indem man dem Kölbchen ein Elektroskop parallel schaltet und den Abfall der Spannung nach Abschalten der äußeren elektromotorischen Kraft beobachtet. Ich habe einige

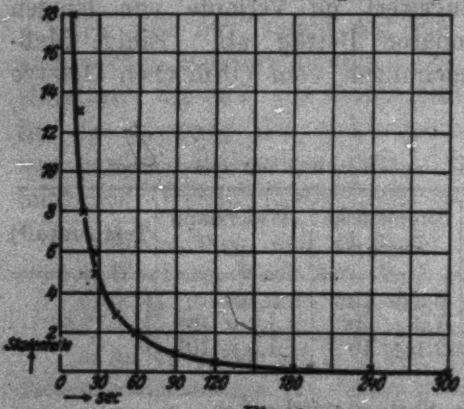


Fig. 1.

orientierende Versuche dieser Art mit einem Elektroskop von Exner (in der von Elster-Geitel gegebenen Form) ausgeführt.

Tabelle zu Fig. 1.

| Zeit in Sek. | Ausschlag | | Stromstärke | |
|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 10 | — | 18 | — | $9 \cdot 10^{-8}$ |
| 15 | 13 | — | $6{,}5 \cdot 10^{-8}$ | |
| 20 | — | 8 | | 4 ,, |
| 30 | 6 | 5 | 3 ,, | 2,5 ,, |
| 45 | 3 | 3 | 1,5 ,, | 1,5 ,, |
| 60 | 2 | 2 | 1 ,, | 1 ,, |
| 90 | 1 | 1 | 0,5 ,, | 0,5 ,, |
| 120 | 0,5 | 0,4 | 0,25 ,, | 0,25 ,, |
| 180 | 0,2 | 0,1 | 0,1 ,, | 0,05 ,, |
| 240 | 0 | 0 | 0 ,, | 0 ,, |

In der ersten Spalte die Zeit nach Abschalten der äußeren Spannung; in der 2. und 3. Spalte der Galvanometerausschlag in Skalenteilen und die Stromstärke (in Ampere) bei der 1. bzw. 2. Messung.

Es zeigte sich, daß nach Abschalten der äußeren Spannung das Zusammenfallen der Blättchen nicht momentan, sondern allmählich vor sich geht. Entfernt man durch Erden die Ladung des Elektroskops, dann findet neuerliche Aufladung durch die elektromotorische Kraft des Glases statt. (Es sei bemerkt, daß das verwendete Glas normalerweise so gut leitend ist, daß eine Entladung eines aufgeladenen Elektroskops über ein Kölbchen momentan vor sich ging, daß sogar die Aufladung eines Elektroskops mit einer Zambonisäule nicht möglich ist, wenn die Blättchen des Elektroskops mit der inneren Füllung eines Kölbchens verbunden sind, während die äußere Füllung geerdet ist.)[1]

Auch nach vielen Stunden ist die elektromotorische Gegenkraft nicht abgeklungen. Dies wurde in der Weise untersucht, daß ein dünnes Glaskölbchen (äußere und innere Ableitung durch Quecksilber und Platinelektroden) eine Zeitlang an eine Spannung von 110 Volt gelegt wurde. Außen- und Innenfüllung wurden nun eine Zeitlang verbunden, um alle überschüssigen freien Ladungen zu entfernen. Schließlich wurde der zeitliche Abfall der elektromotorischen Polarisationsspannung mit einem Binanten-Elektrometer von Dolezalek gemessen. Hierzu Fig. 2 und Tabelle.

Noch nach zwei Stunden zeigte sich eine Potentialdifferenz zwischen äußerem und innerem Quecksilber von $^1/_2$ Volt. Vor

---

[1] Kölbchen aus Glas 0103 behalten die Ladung viele Stunden lang. Ein neuerliches Aufladen des Elektroskops nach Erdung findet aber nicht statt.

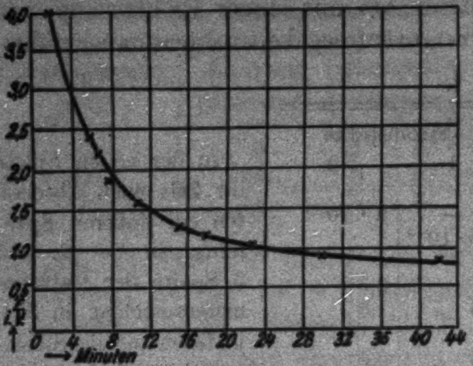


Fig. 2.

Anlegen der äußeren Spannung war der Wert nur 0,19 Volt.

Diese Versuche sind vorderhand qualitativer Natur und die dabei auftretenden Gegenspannungen und die Abweichungen vom Ohmschen Gesetz sollen demnächst genau untersucht werden. Ich glaube aber, daß man bereits jetzt schon mit großer Wahrscheinlichkeit behaupten kann, daß der „Widerstand" des Glases zumindest bei Zimmertemperatur wesentlich durch enorm hohe Gegenspannungen bedingt ist, die mit der aufgedrückten Spannung nicht proportional zunehmen.

| Zeit Minuten | Spannung Volt | Zeit Minuten | Spannung Volt |
|---|---|---|---|
| 2 | über 4 Volt | 23 | 1,08 |
| 6 | 2,44 | 30 | 0,89 |
| 7 | 2,22 | 42 | 0,755 |
| 8 | 1,90 | 60 | 0,622 |
| 11 | 1,63 | 2 Stunden | 0,487 |
| 13 | 1,48 | 8½ „ | 0,352 |
| 15½ | 1,32 | 10 „ | 0,345 |
| 18 | 1,20 | | |

Es konnte kein Unterschied konstatiert werden, wenn die Quecksilberfüllungen durch Lösung ersetzt wurden. Ein merklicher Einfluß der „Quellung" auf die Leitfähigkeit findet also nicht statt. Die Tabelle zeigt die Stromstärken (in Skalenteilen) bei einem Kölbchen aus Thüringerglas, bei dem einmal mit Quecksilber, das andere Mal mit $^1/_{10}$ n-KCl-Lösung gemessen wurde. Die Ausschläge wurden 15 Minuten nach Anlegen der betreffenden Spannung beobachtet.

| Spannung | Ausschlag | |
|---|---|---|
| | Hg | KCl |
| 110 | 29 | 29 |
| 220 | 57 | 58 |
| 330 | 92 | 91 |

Für die Messung der elektromotorischen Kräfte an Gläsern in verdünnten Lösungen ergibt sich aus den obigen Beobachtungen das Resultat, daß die Gläser in dünnen Schichten für elektromotorische Messungen im allgemeinen als leitend zu bezeichnen sind. Nur das Bleiglas 0,103 erweist sich auch bei Versuchen am Elektrometer als vollkommen nicht leitend und die Messungen mit derartigen Gläsern erfordern besondere Vorsichtsmaßregeln.

Wir wollen nun eine detaillierte Beschreibung der Versuchsanordnung und Fehlerquellen geben; denn da bei diesen Messungen eine Außerachtlassung der nötigen Vorsichtsmaßregeln zu groben Fälschungen der Resultate führen kann, ist ein näheres Eingehen hier am Platze. Außerdem soll eine Reihe Messungen angeführt werden, die auch die in der Arbeit von K. Horovitz, a. a. O., gegebenen Resultate betreffen und dort noch vorhandene Unstimmigkeiten klären.

Es wurden die in der untenstehenden Tabelle angeführten Gläser, die von der Firma Schott freundlichst zur Verfügung gestellt wurden, untersucht.

**Tabelle der untersuchten Gläser.**[1]

| Glas | Über 10% | Unter 10% |
|---|---|---|
| 0,59 III | SiBNa | Al(Mn) |
| 0,16 III | SiNa | BAlCaZn(Mn) |
| 0,1447 | SiBZn | AlNaAs |
| 0,397 III | SiNa | BAlK(AsMn) |
| 0,103 | SiPb | NaK |

## Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung geht aus Fig. 3 hervor.

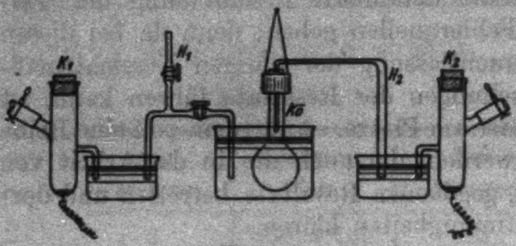
Das untersuchte Glas wurde in Röhren von etwa 6 mm lichter Weite gezogen und an einem Ende kugelförmig aufgeblasen. Das Kölbchen wurde nun innen mit einer KCl Lösung gefüllt und in die Versuchslösung eingehängt. Die bei der Änderung der äußeren Lösung auftretenden Änderungen der elektromotorischen Kraft der Kette wurden der Beobachtung unterworfen.

---

[1] ( ) bedeutet, daß die betreffenden Metalle nur spurenweise im Glase vorhanden sind.

Die Weiterleitung zum Elektrometer geschah in folgender Weise. In das Innere des Kölbchens taucht ein Heber, der mit an KCl gesättigtem Agar-Agar gefüllt war. Das zweite Ende des Hebers reichte in ein mit gesättigtem KCl gefülltes Becherglas; eine Normalkalomelelektrode besorgte die Verbindung mit dem einen Binanten eines Binantenelektrometers nach Dolezalek, dessen zweiter Binant dauernd an Erde lag.

Versuchsanordnung.



$K_1$ und $K_2$ Ableitungskalomelelektroden
$H_1$ Flüssigkeitsheber
$H_2$ Agar-Agarheber
Kö Versuchskölbchen

Fig. 3.

In die äußere Lösung taucht ein Heber ($H_1$) von der obengezeichneten Gestalt. Der den horizontalen Teil des Hebers absperrende Hahn wurde sehr sorgfältig entfettet. Der Heber war mit derselben Lösung gefüllt, in die das Kölbchen eintauchte. Die Hähne waren während des Versuches geschlossen, um ein Abhebern der Versuchslösung zu verhindern. Das zweite Ende des Hebers tauchte in ein mit konzentrierter KCl-Lösung gefülltes Becherglas. Eine zweite Normalkalomelelektrode, die geerdet war, vervollständigte die Kette.

Da das verwendete Glas auch in dünnen Schichten nur schlecht leitet, so sind Isolationsfehler auf das sorgfältigste zu vermeiden.[1] Es ist vorteilhaft, die Versuchskugeln möglichst dünn aufzublasen, weil dadurch die Leitfähigkeit der Kette erhöht wird, außerdem werden dadurch die Störungen durch statische Ladungen herabgedrückt. Sämtliche Bestandteile der Anordnung wurden auf etwa 1 cm hohe Paraffinplatten gestellt. Der Hals der verwendeten Kölbchen wurde zur Vermeidung der Oberflächenleitung, die unter Umständen sehr störend wirken kann, abgeflammt und dann am oberen und unteren Ende ein breiter Pizeinring aufgetragen.

---

[1] Das untersuchte Bleiglas 0,103 erwies sich auch in dünnen Schichten als vollkommener Isolator. Vgl. auch **K. Horovitz**, a. a. O.

Über den oberen Ring war ein Kautschukkopf gestülpt, der an drei Seidenfäden aufgehängt war. Diese waren an dem einen Ende eines langen mit Pizein überzogenen Glasstabes befestigt, der in ein Isolierstativ mit Zahntrieb eingespannt war. Mit Hilfe des Zahntriebes konnte das Kölbchen gehoben und gesenkt werden und es wurde darauf geachtet, daß es während der ganzen Dauer eines Versuches gleich tief in die Versuchslösung eintauchte. Vor allem ist es notwendig, daß stets die ganze Kugel des Kölbchens eintaucht, weil sonst bei dickwandigen Kölbchen wesentliche Fälschungen der Messungen eintreten können.

Gemessen wurde mit einem Binantenelektrometer mit subjektiver Ablesung. Die Empfindlichkeit betrug etwa 40 cm pro Volt. Es konnten daher noch halbe Millivolt geschätzt werden. Die Schaltung geht aus der folgenden Fig. 4 hervor.

Schaltskizze.

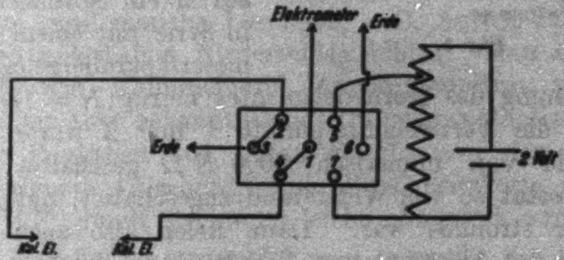


Fig. 4.

In einem dicken Paraffinblock waren sieben mit Quecksilber gefüllte Näpfe eingelassen (in der Figur der Reihe nach numeriert mit 1, 2 .... 7). Napf 1 führte zu einem Binanten des Elektrometers, dessen zweiter Binant ständig an Erde lag. Die Näpfe 2 und 4 waren mit den Ableitungskalomelelektroden (vgl. Fig. 3) verbunden. Die Näpfe 3 und 6 lagen dauernd an Erde. Mittels eines Umschalters wurde eine Kalomelelektrode mit Napf 1 (Elektrometer) verbunden, während die andere durch Verbindung mit Napf 3 geerdet wurde. In der Regel wurde die innere Ableitung zum Elektrometer geführt und die äußere Elektrode geerdet.

Die Eichung des Elektrometers geschah in der Weise, daß zwischen die Näpfe 5 und 7 eine variable genau bestimmbare Spannung gelegt werden konnte. Ein Pol der Spannungsquelle wurde durch Verbindung mit Napf 6 geerdet, der zweite Pol durch Verbindung mit 1 ans Elektrometer geführt.

Zur Erzielung einer variablen und genau meßbaren Spannung wurde ein Präzisions-Kompensationsapparat von Hartmann & Braun mit eingebautem Weston-Normalelement und einem Zusatzakkumulator verwendet. Die Schaltung wird durch Fig. 5 deutlich gemacht. An Stelle des Kompensationsapparates ist der Einfachheit halber ein Widerstand gezeichnet.

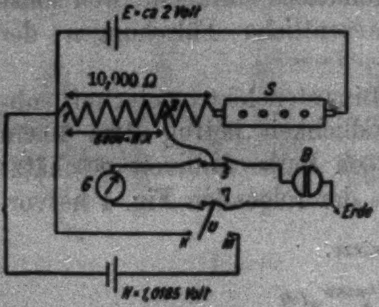


Fig. 5.

Ein kleiner Akkumulator ist über den Gesamtwiderstand des Kompensationsapparates von 10 000 $\Omega$ und einen Stöpselrheostat geschlossen. Zu den Abzweigpunkten 1 und 2 kann durch Stellung des Umschalters $U$ auf $M$ ein Normalelement $N$ in Serie mit einem Galvanometer $G$ parallel gelegt werden. Die Spannung des Normalelementes betrug $N = 1{,}0185$ Volt. Zwischen die Verzweigungspunkte 1 und 2 wurde nun ein Widerstand von numerisch 5000 $N\,\Omega$ geschaltet und im Zusatzrheostat so viel Widerstand zugeschaltet, daß das Galvanometer stromlos war. Dann fiëlen also auch von der Spannung des Akkumulators $N$-Volt über 5000 $N\,\Omega$ ab, über 10 000 $\Omega$ daher genau 2 Volt. Nun wurde der Kompensationsapparat als Potentiometer benutzt, indem der Umschalter $U$ von $M$ auf $K$ gestellt und an Stelle des Galvanometers die Näpfe 5 und 7 des Kommutators (vgl. Fig. 4) eingeschaltet wurden. Durch geeignete Stellung der Kurbel des Kompensationsapparates konnte so jede beliebige Spannung zwischen 0 und 2 Volt ans Elektrometer angelegt werden. Man hat so die Möglichkeit, ohne jede Rechnung jedes einzelne Spannungsintervall genau durchzueichen.

Die Güte der Isolation der ganzen Anordnung wurde mit Hilfe eines Elektroskops geprüft.

### Fehlerquellen.

In der Arbeit von Haber und Klemensiewicz wird als Innenableitung ein Platindraht verwendet, der mit dem Elektrometer verbunden ist. Nun herrscht aber an der Berührungsstelle von Platin und innerer Lösung eine inkonstante elektromotorische Kraft, die sich erst nach vielen Stunden auf einen definitiven Wert einstellt. Die Änderung dieser Spannung geht sehr langsam vor sich. Da aber die Dauer eines Versuches bis zu 10 Stunden und mehr betragen kann, so kann hierdurch das Resultat der Messung oft stark entstellt werden. Deshalb wurde an Stelle des Platindrahtes ein Agar-Agarheber in Verbindung mit einer Kalomelelektrode als innere Ableitung gewählt.

Die äußere Ableitung wurde durch einen Flüssigkeitsheber vermittelt, um Diffusionspotentiale möglichst auszuschalten. Da der Flüssigkeitsheber mit der Versuchslösung gefüllt war, herrscht an der Berührungsstelle Heber-Versuchslösung kein Diffusionspotential. Auf der anderen Seite des Hebers wird das Diffusionspotential durch Zwischenschaltung einer gesättigten KCl-Lösung vernichtet.

Nun ist es aber nicht immer möglich, eine KCl-Lösung zu verwenden, weil manche Lösungen, z. B. $AgNO_3$-Lösung, mit KCl einen unlöslichen Niederschlag bilden. Man kann dann an Stelle von Kaliumchlorid Ammoniumnitrat verwenden. Dies schaltet aber bekanntlich das Diffusionspotential nicht mit derselben Exaktheit aus. Man könnte nun daran denken, durch geeignete Anordnung eine Flüssigkeitskette zu bilden, deren E.M.K. durch Rechnung leicht eliminiert werden kann.

Zur Berechnung verwendet man entweder die sogenannte Plancksche Formel oder Formeln, die aus der Umgestaltung derselben gewonnen werden, oder die Formel von Henderson, die auf scheinbar wesentlich verschiedenem Wege abgeleitet ist.

Eine einwandfreie experimentelle Prüfung dieser Formeln ist nicht ohne weiteres zu führen, weil in jeder Messung von Diffusionsketten stets auch Elektrodenpotentiale vorkommen. Es ergeben sich aber nach den neueren Vorstellungen über starke Elektrolyte auch theoretische Bedenken gegen die Verwendung der Formeln sowohl von Planck als von Henderson. Denn die Abhängigkeit des „osmotischen Druckes" von der Konzentration der Elektrolytlösung läßt sich nicht in solch einfacher Weise darstellen, wie es die Formeln sowohl von Planck als von Henderson voraussetzen. Es sei aber bemerkt, daß der „osmotische Druck" bei Planck und bei Henderson eine wesentlich verschiedene Rolle spielt.

Während der osmotische Druck bei Planck als bewegende Kraft auf ein Ion aufgefaßt wird, steht bei Henderson der osmotische Druck im unmittelbaren Zusammenhang mit der *freien Energie.* Es lag daher nahe, an Stelle der Konzentration in die Formel die individuellen Ionenaktivitäten einzusetzen.[1])

Neuere Messungen von Fales und Vosburgh[2]) ergeben aber erhebliche Abweichungen von der Planckschen Formel.

Es ist also vorderhand noch nicht möglich, volle Klarheit über die Größe des Diffusionspotentials zu schaffen und man muß sich damit begnügen, seinen wahrscheinlichen Wert auf ein Mindestmaß herabzudrücken. Hierzu scheint aber die Verwendung einer gesättigten KCl-Lösung immer noch am geeignetsten. Wo die Benützung einer solchen ausgeschlossen ist, muß man sich mit weniger einwandfreien Methoden, sei es nun die Verwendung von konzentriertem Ammoniumnitrat oder die Elimination durch Rechnung begnügen.

Bei der folgenden Besprechung der verschiedenen Versuchsgruppen wird sich noch Gelegenheit ergeben, auf verschiedene Einzelheiten und Fehlerquellen einzugehen.

### Durchführung der Versuche.

Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß das untersuchte Kölbchen, das vor dem Versuch, wenn nicht ausdrücklich anders bemerkt, in destilliertem Wasser gestanden war, an dem Kautschukkopfe in die Versuchslösung eingehängt wurde. Gleichzeitig wurde eine zweite Lösung von gleicher Zusammensetzung hergestellt und damit der Flüssigkeitsheber gefüllt, der die Versuchslösung mit der geerdeten Kalomelelektrode verband (vgl. Fig. 3). Nun wurde durch Zutropfen aus einer Pipette die Konzentration der Versuchslösung verändert, nach jedem Zutropfen aber auch die Heberfüllung erneuert, so daß die Konzentration im Heber stets mit der Konzentration der Versuchslösung übereinstimmte. Um die alte Lösung aus

---

1) Mac Innes, Journ. Amer. chem. Soc. 41. S. 1086. 1919. Dann müßte man aber auch die Abhängigkeit der Ionenbeweglichkeit von der Konzentration berücksichtigen.

2) Fales u. Vosburgh, Journ. Amer. chem. Soc. 40. S. 1291. 1918.

dem Heber zu entfernen, wurde er vor jeder Neuverwendung mehrmals mit der frischen Lösung durchgespült; dann wurde er endgültig gefüllt und die Hähne wurden geschlossen.

Nach jedem Zutropfen wurde gerührt (und zwar wurde ein aus Paraffin angefertigter Rührer verwendet) und die Einstellung des Elektrometers beobachtet. Das Rühren wurde so lange fortgesetzt, bis kein Einfluß desselben mehr bemerkbar war und die Einstellung so lange beobachtet, bis durch mindestens 15 Minuten keine merkliche Änderung mehr eintrat. Bis zur endgültigen Einstellung verging oft eine Stunde und mehr.

### Einfache Elektrodenfunktionen.

Unter einer einfachen Elektrodenfunktion[1]) des Glases verstehen wir die Tatsache, daß sich das Potential an der Berührungsstelle des Glases mit einer Elektrolytlösung, die nur eine Art positiver Ionen enthält, bei Änderung der Konzentration in gleichem Maße ändert, wie das Potential an der betreffenden metallischen Elektrode.

Nach den in der Einleitung angeführten Anschauungen von Horovitz kann eine einfache Elektrodenfunktion des Glases auf zwei Arten zustande kommen: entweder fungiert das Glas kraft seiner Zusammensetzung als fester Elektrolyt oder es werden Kationen des Glases an der Oberfläche durch Kationen der Lösung ersetzt und es kommt so durch Austausch eine neue Elektrodenfunktion zustande.

### A. Die Gläser als feste Elektrolyte.

1. *Natriumelektrode.* Die Messung geschah in der Weise, daß in das Becherglas, in das das Versuchskölbchen tauchte, zuerst 40 ccm destilliertes Wasser oder eines Natriumacetatpuffergemisches eingefüllt wurde. (Das Puffergemisch wurde verwendet, um bei Änderung der Na-Ionenkonzentration die Konzentration der H-Ionen ungefähr konstant zu halten und zwar wurde eine H-Konzentration von $2 \cdot 10^{-6}$ gewählt.)

Nun wurde eine 1-normale NaCl-Lösung zugetropft und zwar in Mengen von 1 ccm bis zur Gesamtmenge von 10 ccm; manchmal wurden noch 5 ccm 5-normal NaCl in Mengen von je 1 ccm zugetropft. Das Konzentrationsintervall erstreckte sich also von 0,0244-n. bis 0,2 (resp. 0,636-n.) an NaCl. Die elektromotorischen Kräfte, die den einzelnen Konzentrationen bei einer metallischen Natriumelektrode entsprechen würden, sind nach der Formel

---

[1]) Vgl. auch **K. Horovitz**, a. a. O.

$$E = -RT \ln \frac{K}{c}$$

berechenbar.1)

Als Resultat zeigte sich bei den Gläsern 397 III und 59 III, daß sie sich im gesamten Konzentrationsintervalle wie Natriumelektroden verhalten.2) Bei der erreichbaren Reproduzierbarkeit der Versuche ergab sich auch keine Abweichung, die eine Unterscheidung von Konzentration und Aktivität erlauben würde.

Aber auch die Werte bei Glas 1447 sind derart, daß man von der Ausbildung einer Natriumelektrode sprechen kann. Messungen mit Flüssigkeitshebern (die bei K. Horovitz bei diesem Glase zitierten Messungen wurden mit Agar-Agar-Hebern durchgeführt), bei denen in 40 ccm destilliertes Wasser 1 n-NaCl zugetropft wurden, ergaben für das Konzentrationsintervall 0,024-n. bis 0,2-n. die Werte: 0,0494, 0,0457, 0,0535, 0,0466 Volt. Der theoretische Wert ist 0,0525 Volt. In Prozenten ausgedrückt gibt das bei den verschiedenen Messungen 94 bzw. 87 Proz., 101 und 89 Proz. des theoretischen Wertes. Die Abweichungen, die noch auftreten, liegen vor allem bei den tieferen Konzentrationen. Mit steigender Konzentration der Na-Ionen wird die Übereinstimmung besser. Dies geht aus der folgenden Tabelle hervor. Die Gesamtmenge von 10 ccm NaCl wurde in Teilmengen von 1 ccm, 1 ccm, 1 ccm, 2 ccm, 2 ccm, 3 ccm zugesetzt. Die ersten vier Spalten der Tabelle zeigen die experimentellen

---

1) Die Berechnung dieser und der folgenden Konzentrationsketten geschah folgendermaßen: Die Konzentration nach Zutropfen von 1 ccm einer 1 n-Lösung in 40 ccm $H_2O$ beträgt $^1/_{41}$, nach Zutropfen von 2 ccm $^2/_{42}$ usw. Aus der Formel für die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette $E = RT \ln c_2/c_1$ erhält man für $c_1 = {}^1/_{41}$ und $c_2 = {}^{10}/_{50}$ den Wert 0,0525 Volt.

Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß bei Berücksichtigung der Aktivitätsverhältnisse sich obiger Wert für NaCl um ca. 3 Millivolt, für KCl um ca. 5 Millivolt, für HCl um ca. 2 Millivolt erniedrigen würde.

2) Vgl. K. Horovitz, a. a. O.

Differenzen der elektromotorischen Kraft. Die letzte Spalte den berechneten Wert.

Na-Konzentrationskette bei 1447.

| 1. Versuch | 2. Versuch | 3. Versuch | 4. Versuch | theor. |
|---|---|---|---|---|
| 0,0126 | 0,0121 | 0,0152 | 0,0131 | 0,0168 |
| 0,0108 | 0,0082 | 0,0099 | 0,0081 | 0,0096 |
| 0,0114 | 0,0102 | 0,0111 | 0,0108 | 0,0116 |
| 0,0069 | 0,0068 | 0,0074 | 0,0067 | 0,0073 |
| 0,0077 | 0,0085 | 0,0099 | 0,0081 | 0,0073 |
| 0,0494 | 0,0458 | 0,0535 | 0,0466 | 0,0525 |

Man sieht also, daß die Hauptabweichungen in den ersten Teildifferenzen liegen. Die übrigen Werte stimmen besser.

Das zeigt auch die folgende Kurve. Die ausgezogene Gerade gibt die elektromotorische Kraft, die sich nach der Formel

$$E = -RT \ln \frac{K}{c_{Na}}$$

ergibt, die × geben die Meßresultate des ersten angeführten Versuches.

Allerdings ist die Übereinstimmung wesentlich schlechter als bei 59 III und 397 III; auch die Abweichungen der Versuche untereinander sind größer. Wir legen daher der Tatsache, daß in den hier mitgeteilten Versuchen die letzten Werte größer sind als der berechnete Wert keine Bedeutung bei.[1])

Die Werte bei Glas 16 III sind durchwegs viel zu klein.

2. *Kaliumelektrode.* Da Glas 397 III (laut Tabelle S. 113) neben Na auch K enthält, wurden auch Versuche zur Feststellung einer K-Elektrode unternommen. Die Abweichungen von den theoretischen Werten sind allerdings größer als bei den Natriumkonzentrationsketten. Bei Verwendung von KCl ergaben

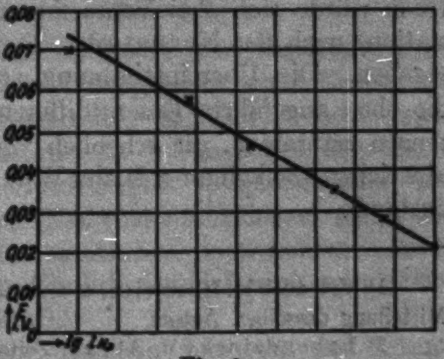


Fig. 6.

---

[1]) Anm. bei der Korrektur: Versuche die J. Zimmermann mittlerweile an 1447 im Konz. Intervall 0,1—1-n. NaCl ausführte ergaben 0,0540 bzw. 0,0543, während der aus dem Konzentrationsverhältnis berechnete Wert 0,0577 beträgt.

sich für das Konz. Intervall von 0,024—0,2-n. u. a. folgende Werte: 0,046 Volt, $0{,}044_3$ Volt und 0,0425 Volt.[1]) Aber auch bei den übrigen Gläsern zeigt sich ein Einfluß der K-Ionen auf die elektromotorische Kraft. Vgl. S. 124.

3. *Zinkelektrode.* Die Gläser 1447 und 16 III sind (vor allem das erstere) stark zinkhältig. Es wäre also zu erwarten, daß sie sich wie metallische Zinkelektroden verhalten.

Die Zinkmessungen (es wurde 1 n-$Zn(NO_3)_2$ in 40 ccm $H_2O$ zugetropft) sind außerordentlich langwierig. Eine definitive Einstellung des Potentials tritt erst nach vielen Stunden ein. Neben Versuchen mit relativ guten Übereinstimmungen mit den Spannungswerten an einer gegen zweiwertige Ionen reversiblen Elektrode treten immer wieder Abweichungen auf. Vergleiche mit Messungen an metallischen Zinkelektroden sind nicht zwingend, da eine solche sich in $Zn(NO_3)_2$-Lösung nicht genau einstellt.[2]) Die Verwendung anderer Zinksalze als Zinknitrat ist wegen der infolge der hydrolytischen Spaltung eintretenden Beeinflussung der H-Ionenkonzentration nicht angezeigt.

Ich führe nun eine Reihe von Messungen an: Vorgelegt stets 40 ccm $H_2O$, zugetropft 1 n-$Zn(NO_3)_2$.

Bei Glas 1447 ergab sich z. B. bei 3 verschiedenen Messungen eine Gesamtdifferenz der elektromotorischen Kraft im Konzentrationsintervalle 0,024—0,2 von 0,0226 bzw. 0,0278 und 0,0251 Volt. Bei einer für zweiwertigen Ionen reversiblen Elektrode würde sich (bei Voraussetzung von vollständiger Dissoziation) nach der Nernstschen Formel[3]) ein Wert von 0,0263 ergeben. Die Übereinstimmung scheint befriedigend. Aber die oben angeführte Gesamtdifferenz setzt sich aus Teildifferenzen zusammen, die erheblich von den theoretischen Werten abweichen. So kommt z. B. der Wert 0,0251 Volt folgendermaßen zustande.

---

[1]) Vgl. auch K. Horovitz, a. a. O. sowie eine demnächst erscheinende Mitteilung desselben Autors.

[2]) Labendzinsky u. Abegg, Zeitschr. f. Elektrochemie. X. Jahrgang. S. 77. 1904.

[3]) Diese kann allerdings hier nur näherungsweise Geltung haben, einesteils wegen den bei zweiwertigen Ionen großen Abweichungen, verursacht durch Aktivitäten, sowie wegen der bei Zinksalzlösungen vorhandenen Komplexbildung.

Zn-Konzentrationskette.

| gem. | ber. |
|---|---|
| 0,0062 | 0,0084 |
| 0,0022 | 0,0048 |
| 0,0059 | 0,0058 |
| 0,0108 | 0,0074 |
| 0,0251 | 0,0264 |

Das bei diesem Versuche verwendete Kölbchen war vorher wochenlang in 0,2 n-Zinknitratlösung gestanden, wurde dann 15 Minuten in destilliertes Wasser gestellt und dann erst zur Messung verwendet. Der erste Wert brauchte über 2 Stunden zur definitiven Einstellung. Die Teildifferenzen bei verschiedenen Messungen stimmen nicht überein.

Bei Glas 16 III ergaben zwei aufeinander folgende Messungen 0,0266 und 0,0207 statt 0,0263 Volt. Die Einstellung des ersten Potentialwertes (1 ccm zugetropft) brauchte bei der zuerst angeführten Messung über vier Stunden. Die Abweichungen der Teildifferenzen sind ebenfalls große. Bei manchen Messungen treten zuweilen ganz unkontrollierbare plötzliche Störungen auf.

Das Bestehen einer Zinkelektrode kann also vorderhand nicht mit derselben Sicherheit nachgewiesen werden, wie das Bestehen einer Na- und K-Elektrode.

### B. Austauschelektroden.

1. Die wichtigste durch Austausch der Glasionen gegen andere Ionen einer wässerigen Lösung entstehende Elektrodenfunktion ist die Wasserstoffelektrode. Ihr Einfluß auf die elektromotorische Phasen-Grenzkraft ist bei manchen Gläsern, so z. B. beim gewöhnlichen Thüringerglas so überwiegend, daß das Bestehen von anderen Elektrodenfunktionen nicht eindeutig nachweisbar ist. Bei sämtlichen untersuchten Gläsern zeigte sich ein wesentlicher Einfluß der H-Ionenkonzentration auf die elektrische Grenzkraft.

Das Vorhandensein von fremden Ionen in der Lösung kann aber die potentialbestimmende Wirkung der Wasserstoffionen wesentlich modifizieren. So wurden die in der Arbeit von K. Horovitz zitierten Messungen in der Weise durchgeführt, daß zur Vermeidung des Diffusionspotentials ein mit an KCl gesättigter Agar-Agar-Gallerte gefüllter Heber zur Verbindung der Versuchslösung mit der geerdeten Kalomelelektrode verwendet wurde. *Aus dem Agar-Agar diffundiert aber so viel KCl* in die Versuchslösung, daß infolge des Einflusses der K-Ionen die Messungen verfälscht wurden.

Spätere Messungen, die mit dem obenbeschriebenen Flüssigkeitsheber durchgeführt wurden, ergaben nun bei allen untersuchten Gläsern ziemlich gute Übereinstimmung mit der Potentialänderung an einer Wasserstoffelektrode. Die erzielten Werte sind im allgemeinen etwas zu klein.

Im folgenden eine Übersicht der erhaltenen Resultate. Vorgelegt stets 40 ccm Wasser, zugetropft 1 n-Säure.

Säurekonzentrationsketten.

| Glas | gem. | ber. |
|---|---|---|
| 16 III | 0,0500 | 0,0525 |
| | 0,0490 | „ |
| 59 III | 0,0503 | „ |
| | 0,0470 | „ |
| 1447 | 0,0457 | „ |
| | 0,0470 | „ |
| 397 III | 0,0525 | „ |
| | 0,0489 | „ |

Die Messungen bei Glas 397 III wurden mit $^1/_{100}$ n-Säure durchgeführt.

Es stimmen aber nicht nur die Gesamtwerte mit den errechneten nahe überein, sondern auch die Teildifferenzen, aus denen sie sich zusammensetzen. Dies sei an dem ersten Werte für Glas 16 III näher erläutert.

Säurekonzentrationskette an 16 III.

| gem. | ber. |
|---|---|
| 0,0185 | 0,0168 |
| 0,0077 | 0,0096 |
| 0,0110 | 0,0116 |
| 0,0059 | 0,0073 |
| 0,0069 | 0,0073 |
| 0,0500 | 0,0525 |

Es sei bemerkt, daß die Messungen exakter gelingen, wenn die Kölbchen sich vor Versuch in Säurelösungen befanden (es wurde 0,2 n. Säure verwendet).

2. Über Austauschversuche mit Silber.[1]) Vgl. die Arbeit von K. Horovitz.[2])

Schließlich sei noch erwähnt, daß der Einfluß des KCl auf die Potentialwerte der Wasserstoffionen-Konzentrationsketten bei Gläsern, die selbst kein Kalium enthalten, auch durch Austausch von Glasionen gegen K-Ionen zu erklären ist, die so elektromotorisch wirksam werden.

### Die Gläser als Mischelektroden.

Aus der Beziehung:

$$E = -RT \ln \frac{K_1}{c_1} = -RT \ln \frac{K_2}{c_2}$$

ergibt sich, daß bei einer Mischelektrode der „Lösungsdruck“ der festen Phase bezüglich eines Ions, durch die Anwesenheit des zweiten Iones, für welches ebenfalls Gleichgewicht bestehen muß, beeinflußt wird. Wird nun die Konzentration des einen Ions bei Anwesenheit des zweiten Ions in der Lösung geändert, so wird der Gang der elektromotorischen Kraft im Vergleiche zu der Änderung, die bei Einfluß des einen Ions allein eintreten würde, verändert.

Wir haben gesehen, daß alle untersuchten Gläser sich in merklich saurer Lösung wie metallische Wasserstoffelektroden verhalten. Da alle Messungen in wässeriger Lösung durchgeführt wurden, in Wasser aber stets H-Ionen vorhanden sind, so hat man es eigentlich stets mit Mischelektrodenfunktionen zu tun. Darauf ist es auch zurückzuführen, daß die Natriumelektrode, die nach der Theorie der festen Elektrolyte bei allen Gläsern zu erwarten wäre, nicht überall mit gleicher Reinheit in Erscheinung tritt, wiewohl ein Einfluß der Natriumionen auf das Potential stets zu beobachten ist.

Das Überlagern der *Natrium- und Wasserstoffelektrodenfunktion* sei durch Anführung einiger Meßreihen erläutert. Die

---

1) Zur Vermeidung des Diffusionspotentials wurde gesättigtes Ammoniumnitrat verwendet.

2) Nach mündlicher Mitteilung von K. Horovitz hat dieser in Versuchen gemeinsam mit Zimmermann an den Gläsern 59 III und 397 III die Ausbildung einer Silberelektrode in $AgNO_3$-Lösungen mit großer Genauigkeit nachweisen können.

Versuche wurden derart durchgeführt, daß in 40 ccm $10^{-5}$, $10^{-4}$ und $10^{-3}$ normaler Säure 1 n-NaCl im Ausmaße von 1 ccm bis insgesamt 10 ccm zugetropft wurden. Und zwar wurde das Kölbchen vor der Messung mindestens 12 Stunden in einer Lösung von 40 ccm Säure + 1 ccm NaCl stehen gelassen, dann erst wurde weiter zugetropft. Zur Vermeidung des Diffusionspotentials wurde entweder ein Agar-Agar-Heber verwendet (der aber vor Versuch ebenfalls mindestens 12 Stunden in destilliertem Wasser stand, damit während des Versuches kein Kaliumchlorid hinausdiffundieren und dadurch die Messung fälschen könne) oder ein Flüssigkeitsheber, der mit der Versuchslösung gefüllt war, verwendet.

Die erhaltenen Resultate zeigt die nachstehende Tabelle.

Na-Konzentrationsketten in saurer Lösung.

| Säurekonzentration | 59 III | 397 III | 1447 |
|---|---|---|---|
| $10^{-5}$ n | 0,0527 | 0,0497 | 0,0493 0,0470 |
| $10^{-4}$ n | 0,0483 0,0487 | 0,0435 | 0,0357 0,0345 |
| $10^{-3}$ n | 0,0395 0,0385 | 0,0300 0,0317 | 0,0207 0,0198 |

An einer Natriumelektrode wäre die Änderung im ganzen 0,0525 Volt. Die bei manchen Konzentrationen und Gläsern angegebenen doppelten Resultate zeigen, inwieweit die Messungen reproduzierbar sind. Die Messungen mit 59 III und 397 III wurden mit HCl, die mit 1447 mit $HNO_3$ durchgeführt.

Es zeigt sich also, daß bei sämtlichen Gläsern die Anwesenheit der zweiten Ionenart von wesentlichem Einfluß ist, daß aber die Größe dieses Einflusses je nach der Glasart stark variiert.

Eine wichtige Mischelektrodenfunktion ergibt sich, wenn bei vorgelegter Säure Lauge oder umgekehrt bei vorgelegter Lauge Säure zugetropft wird. Die bei diesem Vorgange auftretenden Erscheinungen wurden auch zuerst beobachtet.

Bei einer metallischen Wasserstoffelektrode tritt infolge der großen Änderung der Wasserstoffionenkonzentration in der Umgebung des neutralen Punktes ein beträchtlicher Sprung der elektromotorischen Kraft ein. Trägt man die Konzentrationen als Abszissen und die zugehörigen Potentialwerte als

Ordinaten auf, so ergibt sich die bekannte bilogarithmische Kurve. Das Bild der Kurve ist das gleiche, welche Säure oder Lauge verwendet wird, insofern nicht durch Sekundärprozesse die Wasserstoffelektrode selbst verändert wird.

Die hier verwendeten Gläser verhalten sich nun wesentlich anders. In merklich saurer Lösung tritt die H-Elektrodenfunktion nahezu unverzerrt auf. Durch Zusatz einer Lauge wird aber nicht nur die Konzentration der H-Ionen vermindert, es werden auch andere Kationen in die Lösung gebracht, die selbst elektromotorisch wirksam werden können. Wird umgekehrt bei vorgelegter Lauge Säure zugetropft, so hat man von vornherein fremde Kationen in der Lösung. Durch Hinzufügen von Säure wird die elektromotorische Kraft im allgemeinen daher nicht so geändert werden, wie bei einer Wasserstoffelektrode.

Je nach der Wahl des Kations der Lauge wird man daher verschiedene Potentialänderungen erhalten. Durch die Kurven, die man bei Verwendung verschiedener Laugen erhält, sind die einzelnen Gläser charakteristisch unterschieden. (Ein spezifischer Einfluß der verwendeten Säure konnte im allgemeinen nicht festgestellt werden.)

Als Basen wurden verwendet: Natronlauge, Kalilauge, und Ammoniak.[1]) Letzteres hauptsächlich aus dem Grunde, weil ein Austausch der $NH_4$-Ionen und damit ein Einfluß auf die elektromotorische Kraft am wenigsten zu erwarten ist.[2]) Tatsächlich ist der Gang mit Ammoniak bei allen verwendeten Gläsern am ehesten in Übereinstimmung mit dem Gange an einer Wasserstoffelektrode. Daß trotzdem bei einigen Gläsern der Gang wesentlich verkleinert erscheint, ist darauf zurückzuführen, daß im alkalischen Bereiche, also im Gebiete geringer H-Ionenkonzentration, die Wasserstoffelektrode nicht voll zur Ausbildung gelangt.

Am kleinsten war bei allen hier verwendeten Gläsern der Gang mit NaOH, der Gang mit KOH war stets größer. Die folgende Kurventafel zeigt eine Reihe charakteristischer Kurven. Die meisten Messungen wurden mit Flüssigkeitshebern ausgeführt. Einige auch mit an KCl gesättigten Agar-Agar-

---

[1]) Auch mit $Ba(OH)_2$ wurden orientierende Versuche gemacht.

[2]) Vgl. allerdings die Versuche von Günther-Schulze an Permutiten.

Hebern. Bei diesen ist aber das bei Übergang von saurer zu alkalischer Lösung beträchtliche Diffusionspotential besonders bei langer Meßdauer nicht gänzlich ausgeschaltet.

In den nachstehenden Kurven und Tabellen ist stets der Wert der Spannung in der am stärksten sauren Lösung willkürlich gleich Null gesetzt. Einem *Anstieg* der H-Ionenkonzentration würde nach der Zeichnung an einer Wasserstoffelektrode ein Absinken des Potentials entsprechen.

Säure-Lauge (NaOH)-Kette bei 59 III.

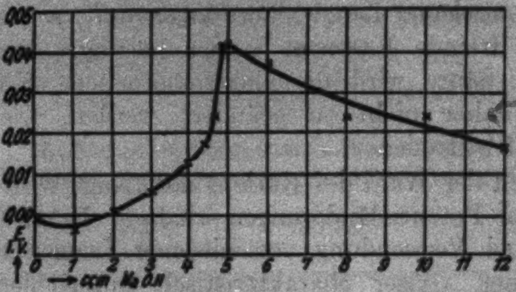


Fig. 7.

| Zugetropft in ccm | Spannung in Volt | Zugetropft in ccm | Spannung in Volt |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 4,9 | 0,0431 |
| 1 | − 0,0030 | 5 | 0,0431 |
| 2 | + 0,0018 | 6 | 0,0385 |
| 3 | + 0,0066 | 8 | 0,0248 |
| 4 | 0,0134 | 10 | 0,0255 |
| 4,4 | 0,0184 | 12 | 0,0169 |
| 4,6 | 0,0253 | | |

Bei den angeführten Versuchen waren 40 ccm $H_2O$ + 5 ccm 1 n-Lauge (Säure) vorgelegt; zugetropft wurde 1 n-Säure (Lauge) in einer Gesamtmenge von 10 ccm. Es fand also ein Übergang von einer etwa $^1/_{10}$ n. alkalischer (saurer) Lösung zu einer etwa $^1/_{10}$ n. saurer (alkalischer Lösung) statt. Als Säure wurde bei den angeführten Versuchen durchwegs Salpetersäure verwendet.

Fig. 7 zeigt einen Säure-Lauge-(NaOH) Gang an 59 III. Das Hinzufügen von Na-Ionen gibt im Anfange mehr aus, als die Verminderung der H-Ionenkonzentrationen, daher das Absinken der Spannung. Die enorme Änderung der H-Ionen-

Säure-Lauge (NaOH)-Kette bei 397 III.

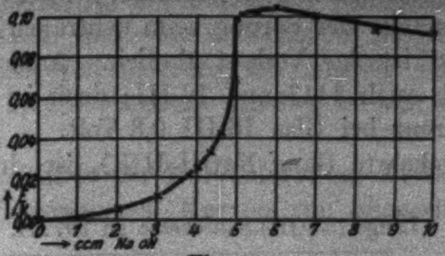


Fig. 8.

| Zugetropft ccm | Spannung Volt | Zugetropft ccm | Spannung Volt |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 5,0 | 0,0973 |
| 2 | 0,0057 | 5,13 | 0,0993 |
| 3 | 0,0120 | 5,5 | 0,1010 |
| 4 | 0,0261 | 6,0 | 0,1040 |
| 4,3 | 0,0326 | 7,0 | 0,0976 |
| 4,6 | 0,0421 | 8,5 | 0,0917 |
| 4,9 | 0,0682 | 10,0 | 0,0894 |

konzentration beim neutralen Punkt bewirkt im ganzen ein Ansteigen von 0,04 Volt; in alkalischer Lösung zeigt sich

Lauge (NaOH)-Säurekette an 59 III.

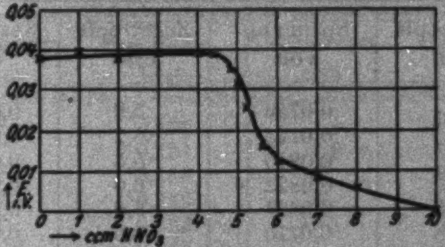


Fig. 9.

| Zugetropft ccm | Spannung Volt | Zugetropft ccm | Spannung Volt |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,0378 | 5 | 0,0321 |
| 1 | 0,0399 | 5,2 | 0,0256 |
| 2 | 0,0381 | 5,6 | 0,0163 |
| 3 | 0,0394 | 6,0 | 0,0127 |
| 4 | 0,0394 | 7 | 0,0086 |
| 4,4 | 0,0397 | 8 | 0,0057 |
| 4,8 | 0,0357 | 10 | 0,0000 |

sofort ein Absinken infolge der Na-Elektrodenfunktion. Bei Glas 397 III (Fig. 8) fehlt das Absinken bei dem ersten Kubikzentimeter NaOH. Der Sprung beim neutralen Punkt ist über 0,1 Volt, sonst ist der Verlauf ähnlich. Analog wie 397 III verhalten sich auch 1447 und 16 III; doch ist die maximale Potentialdifferenz bei Glas 16 III 0,8 Volt.

Der umgekehrte Gang NaOH-$HNO_3$ ist durch die Fig. 9 und 10 wiedergegeben. Glas 59 III und 397 III verhalten sich ganz ähnlich; nur ist der Gang bei 397 III wesentlich größer. Bemerkenswert ist das geringe, aber deutliche Ansteigen zu Beginn des Zutropfens von Säure. Dies ist damit zu erklären, daß bei der großen Na-Ionenkonzentration (etwa $^1/_{10}$ n.) die Vergrößerung der H-Ionenkonzentration zuerst nichts ausgibt gegenüber der *Verminderung* der Na-Ionenkonzentration, die durch Zusatz von Säure und die dadurch erzeugte Vergrößerung

Lauge (NaOH)-Säurekette an 397 III.

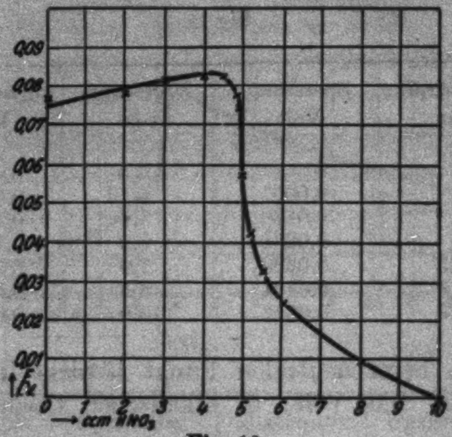


Fig. 10.

| Zugetropft ccm | Spannung Volt | Zugetropft ccm | Spannung Volt |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,0759 | 5,0 | 0,0573 |
| 2 | 0,0775 | 5,2 | 0,0422 |
| 3 | 0,0810 | 5,5 | 0,0329 |
| 4 | 0,0822 | 6,0 | 0,0247 |
| 4,5 | 0,0825 | 8,0 | 0,0093 |
| 4,8 | 0,0770 | 10,0 | 0,0000 |
| 4,9 | 0,0739 | | |

des Volumens der Lösung eintritt. Die Na-Ionenkonzentration beträgt zu Beginn $^1/_9$ Mol pro Liter, beim neutralen Punkt nur mehr $^1/_{10}$ Mol. Bei einer metallischen Na-Elektrode würde einer derartigen Verminderung ein Anstieg von 0,0026 Volt entsprechen. Der beobachtete Anstieg ist von dieser Größenordnung.

Im Gegensatz zu der Kurvenform bei NaOH sind die mit Kalilauge aufgenommenen Kurven von bilogarithmischer Gestalt. Die maximalen Spannungsdifferenzen sind allerdings bei den Gläsern verschieden. Fig. 11 gibt den Gang KOH-$HNO_3$ bei 59 III.

**Lauge (KOH)-Säurekette an 59 III.**

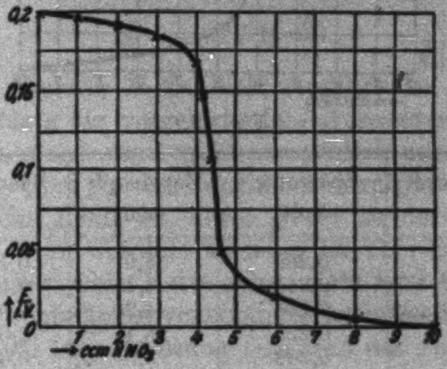


Fig. 11.

| Zugetropft ccm | Spannung Volt | Zugetropft ccm | Spannung Volt |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,196 | 4,4 | 0,106 |
| 1 | 0,191 | 4,6 | 0,0457 |
| 2 | 0,186 | 6 | 0,0173 |
| 3 | 0,179 | 8 | 0,0052 |
| 4 | 0,162 | 10 | 0,0000 |
| 4,2 | 0,145 | | |

Schließlich noch eine Kurve mit Ammoniak als Base bei Glas 397 III (Fig. 12).. Die Zurückdrängung der Dissoziation von $NH_4OH$ durch die ersten Tropfen Säure ist deutlich erkennbar. Die Kurven mit Ammoniak bei den verschiedenen Gläsern sind der Form nach durchwegs ähnlich.

Ammoniak-Säurekette bei 397 III.

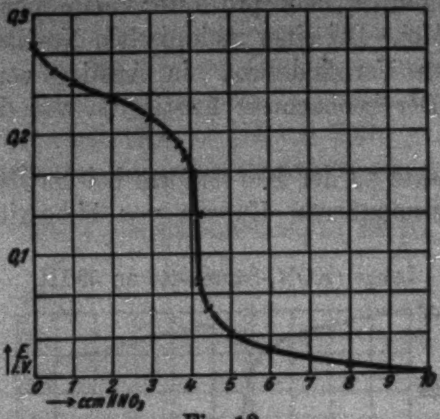


Fig. 12.

| Zugetropft ccm | Spannung Volt | Zugetropft ccm | Spannung Volt |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,269 | 4,0 | 0,165 |
| 0,5 | 0,245 | 4,11 | 0,132 |
| 1,0 | 0,236 | 4,20 | 0,0762 |
| 2 | 0,223 | 4,4 | 0,0524 |
| 3 | 0,208 | 5,0 | 0,0334 |
| 3,5 | 0,195 | 6,0 | 0,0203 |
| 3,7 | 0,187 | 8,0 | 0,0068 |
| 3,9 | 0,178 | 10,0 | 0,0000 |

Eine Zusammenstellung der für die einzelnen Gläser charakteristischen Werte gibt nachstehende Tabelle. Die angeführten Resultate bedeuten die maximalen Spannungsdifferenzen der Säure-Laugekette.

| Glas | NaOH Säure | KOH Säure | $NH_4OH$ Säure | Säure NaOH | Säure KOH | Säure $NH_4OH$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 59 III | 0,039 | 0,196 | 0,269 | 0,046 | 0,134 | 0,243 |
| 16 III | 0,314 | 0,503 | 0,500 | 0.309 | 0,549 | 0,432 |
| 1447 | 0,174 | 0,227 | 0,313 | 0,121 | 0,306 | 0,296 |
| 397 III | 0,083 | 0,298 | 0,267 | 0,104 | 0,248 | 0,280 |

### Verhältnis der „Lösungsdrucke“ der Gläser bezgl. ihrer verschiedenen Elektrodenfunktionen.

Wir haben gesehen, daß jedes der untersuchten Gläser eine Reihe charakteristischer Elektrodenfunktionen aufweist.

Greifen wir z. B. das Glas 397 III heraus, so zeigt dies gegenüber einer Na-Ionenlösung das Verhalten einer Natriumelektrode, das Verhalten in Kaliumlösung ist ebenfalls nahezu das einer metallischen K-Elektrode. Außerdem besteht noch eine H-Elektrode und in Silberionenlösung eine Silberelektrode.

Man kann nun jeder dieser verschiedenen Elektroden einen „Lösungsdruck“ zuschreiben; dieser ergibt sich aus dem Werte der Potentialdifferenz Glas–Lösung, der bei einer Ionenkonzentration (oder genauer Ionenaktivität) 1 besteht. Als „Lösungsdruck“ ist also der Wert $K$ zu verstehen, der sich aus der Formel

$$E = -RT \ln \frac{K}{c}$$

ergibt, wenn man für $E$ die elektromotorische Kraft äußere Lösung-Glas für $c$ die vorgelegte Ionenkonzentration einsetzt. Die erstere ergibt sich zwar nicht unmittelbar aus der Messung, aber je negativer bei gleicher Ionenkonzentration die gemessene elektromotorische Kraft ist, desto *größer* ist der dazugehörige Lösungsdruck. Eine absolute Messung ist aber nicht möglich; denn in die untersuchte Kette gehen stets zwei Glaspotentiale ein, die nicht unabhängig voneinander zu messen sind. Nämlich das Potential äußere Lösung-Glas und das Potential innere Lösung-Glas. Das letztere bleibt zwar konstant, da ja die Konzentration im Innern des Kölbchens ungeändert belassen wird, aber sein Wert ist unbekannt. Die Messung gibt unmittelbar nur die Differenz beider Potentiale.

Trotzdem ist aber ein *Vergleich* der „Lösungsdrucke“ möglich, wenn man nämlich dasselbe Kölbchen sukzessive in Lösungen gleicher Konzentration, aber mit *verschiedenem* Kation einhängt. Man kann so aus den erhaltenen Werten das Größenverhältnis der einzelnen „Lösungsdrucke“ entnehmen. Auch auf diese Weise sind die einzelnen Glassorten sehr deutlich zu charakterisieren.

Von jedem Glase wurden zwei Kölbchen unter genau denselben Verhältnissen in eine Reihe von Lösungen eingehängt und das Potential gemessen. Die Messung geschah frühestens 10 Stunden nach Einhängen des Kölbchens. Nach jeder Messung wurde das Kölbchen mit destilliertem Wasser abgespült. Die verwendeten Lösungen waren sämtlich $^1/_{10}$ n.

Der Wert in Säure ist für alle Kölbchen willkürlich gleich Null gesetzt. Die nachstehende Tabelle zeigt, um wieviel der gemessene Wert der E.M.K. (in Volt) höher bzw. tiefer liegt, als in Säure.

| | 59 III | | 397 III | | 1447 | | 16 III | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| NaCl | − 0,020 | − 0,032 | − 0,131 | − 0,135 | − 0,087 | − 0,104 | − 0,241 | − 0,273 |
| KCl | − 0,099 | − 0,101 | − 0,101 | − 0,100 | − 0,146 | − 0,161 | − 0,237 | − 0,217 |
| $HNO_3$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $AgNO_3$ | + 0,060 | + 0,069 | + 0,023 | + 0,020 | | | | |
| $Zn(NO_3)_2$ | | | | | − 0,230 | − 0,223 | − 0,245 | − 0,234 |

Bei Glas 59 III ist bemerkenswert, daß der Wert in $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$ um $^6/_{100}$—$^7/_{100}$ Volt höher liegt als der Wert in $^1/_{10}$ n-$HNO_3$. Daraus ergibt sich wieder deutlich, daß eine Zurückführung der gesamten elektromotorischen Eigenschaften der Gläser auf die H-Elektrodenfunktion allein unmöglich ist. Man müßte sonst der $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$-Lösung eine *H-Ionenaktivität größer als 1 zuschreiben* (da einer Änderung der Aktivität um eine Zehnerpotenz ein Anstieg der elektromotorischen Kraft um 0,0577 Volt entspricht).[1]

Bei den Gläsern 1447 und 16 III ist zu beachten, daß die Werte in $^1/_{10}$ n-$Zn(NO_3)_2$ bei beiden Glassorten nahezu übereinstimmen. Wollte man das Potential in $^1/_{10}$ n-$Zn(NO_3)_2$ als durch Beeinflussung der H-Ionenaktivität erzeugt auffassen, dann müßte man der $Zn(NO_3)_2$-Lösung eine H-Ionenaktivität von etwa $10^{-5}$ zuschreiben.

Es ist anzunehmen, daß die erzielten Werte auch von der Reihenfolge der Versuche abhängen, denn die Veränderung, die die Glasoberfläche in einer Lösung erlitten, ist auf das Potential in der folgenden Lösung von einem Einfluß, der erst nach längerer Zeit schwindet. Auch ist die Dauer, die ein Glas mit einer Lösung in Kontakt war, von Bedeutung.

Immerhin zeigt sich durch diese Meßmethode ein Weg, auf relativ rasche Weise zu entscheiden, welche Ionen für das Potential der Gläser bedeutsam sind.

---

[1] Dabei ist allerdings zu beachten, daß $K$ nur dann eine Konstante ist, wenn in $^1/_{10}$ n-Lösung eine für das betreffende Kation reversible Elektrode besteht. Ist dies nicht der Fall, so z. B. bei Glas 16 III in $^1/_{10}$ n-NaCl-Lösung, dann hängt $K$ von der Konzentration ab. Wir haben trotzdem auch solche Werte zum vorläufigen Vergleich in die Tabelle aufgenommen. Eine eingehende Erörterung wird an anderer Stelle erfolgen.

### Zusammenfassung.

Durch Untersuchung der elektromotorischen Kräfte an Gläsern wird gezeigt, daß bei Anwendung hoher Feldstärken im Glase elektromotorische Gegenkräfte entstehen, die von der Größenordnung der äußeren Spannung sind.

Das elektromotorische Verhalten der Gläser in Lösungen als das einfacher Elektroden und Mischelektroden wird mit Erweiterung der in der Arbeit von K. Horovitz (Zeitschr. f. Physik, *15*, S. 369, 1923) angeführten Messungen eingehend untersucht.

Schließlich wird gezeigt, daß man jede Glasart durch Aufsuchung ihrer „Lösungsdrucke" bezüglich ihrer einzelnen Elektrodenfunktionen charakterisieren kann.

Wien, I. Physikalisches Inst. d. Universität.

(Eingegangen 24. Oktober 1923.)

## 2. *Über Aberration und Absolutbewegung;*
## *von Rudolf Tomaschek.*

1. Die Schwierigkeiten der gegenwärtigen Ätherphysik gründen sich vor allem auf die scheinbare Unmöglichkeit der gemeinsamen, widerspruchslosen Erklärung von vier Erscheinungsgruppen, welche charakterisiert sind durch 1. Welleneigenschaften des Lichts, 2. Aberration, 3. Michelsonversuch, 4. Doppelsternbeobachtungen. Es war einerseits das Gebäude der H. A. Lorentzschen Vorstellungen, welches unter Durchführung der Vorstellung eines absolut ruhenden Äthers die Erscheinungen zusammenfassen konnte, zur Erklärung des Michelsonversuches aber eine neue Hypothese einführen mußte, deren physikalische Begründung mit Schwierigkeiten verknüpft und deshalb unbefriedigend ist. Ein anderer Weg ging aus von der Annahme eines mit den Körpern mitbewegten Äthers, gekennzeichnet durch die Hertzsche Elektrodynamik, die Ritzschen Anschauungen und die Stokessche Aberrationstheorie. Abgesehen von der Kompliziertheit der letzteren bereiten wohl die Doppelsternbeobachtungen[1]) und der negative Ausfall des Michelsonversuches mit außerirdischem Licht[2]) dieser Erklärungsart ein unübersteigbares Hindernis. Einen rein formalen Ausweg, unter Verzicht auf das anschauliche physikalische Denken, versuchte die Relativitätstheorie, welche jedoch, wie nicht zu leugnen ist, bereits sehr vielseitigen Bedenken unter-

---

[1]) De Sitter, Akad. Amsterdam 15. S. 1297. 1913; Phys. Zeitschr. 14. S. 1267. 1913; P. Guthnik, Astron. Nachr. 195. S. 266. 1913. Diese Überlegungen sind wohl trotz neuerer Einwände als stichhaltig anzusehen. Vgl. M. La Rosa, Lincei Rend. (5) 32. [1] S. 590; [2] S. 117. 1923; Castelnuovo, ibid. (1) S. 598. 1923; G. Sagnac, C. r. 174. S. 376. 1922.

[2]) R. Tomaschek, Astron. Nachr. 219. Nr. 5251; Ann. d. Phys. 73. S. 105. 1924.

liegt[1]), vor allem aber prinzipiell einer anschaulichen bildmäßigen Erfassung der Erscheinungen aus dem Wege geht, wie dies am stärksten durch die „Abschaffung des Äthers“ charakterisiert ist.

2. Es hat nun neuerdings Herr Lenard in seiner Abhandlung über „Äther und Uräther“[2]) einen neuen Weg gezeigt. Dieser gestattet unter Berücksichtigung aller bisher vorhandenen Kenntnisse eine widerspruchslose, anschauliche Zusammenfassung aller bis jetzt den Äther und die in ihm ablaufenden Erscheinungsgruppen betreffenden Erfahrungen. In Verfolgung dieser Vorstellungen hat sich eine schärfere Beleuchtung des Aberrationsproblems ergeben, wobei seine Wichtigkeit für unsere Kenntnis von der Absolutbewegung deutlich klar wurde. Bei der fundamentalen Rolle[3]), welche die Aberration in der Klärung der Ätherfrage spielt, scheint es sehr wesentlich zu sein, die hierdurch gegebenen Hinweise etwas näher zu untersuchen.

Wenn nun, wie die Erfahrung offenbart, den Aberrationserscheinungen etwas Absolutes anhaftet, muß sich dies aber auch in irgendeiner Weise in Schwierigkeiten zeigen, welchen die Erklärung dieser Erscheinungen in der Relativitätstheorie begegnet. Solche Schwierigkeiten sind auch tatsächlich vorhanden, wie im folgenden im Einzelnen gezeigt werden soll, wo es sich ergibt, daß die bisherige Behandlung des Aberrationsproblems in der Relativitätstheorie einer gründlichen Revision bedürfte, welche aber nicht ohne die auch sonst schon hervorgetretenen starken gedanklichen Schwierigkeiten für dieselbe wäre.

---

[1]) Vgl. z. B. Lenard, Ann. d. Phys. 73. S. 102, Anm. 2. 1924; im Folgenden als „Licht“ zitiert, auch bereits „Relpr. Äther, Gravitation“, 3. Aufl. 1921, Hirzel. Ferner z. B. H. Dingler, Relativitätstheorie und Ökonomieprinzip. 1922, Hirzel u. S. Mohorovičić, Die Einsteinsche Relativitätstheorie. 1923, W. de Gruyter.

[2]) Jahrb. f. Radioaktivität 1920; auch einzeln und ausführlicher bei Hirzel, Leipzig, 2. Aufl. 1922; im folgenden nach der 2. Aufl. als „Uräther“ zitiert.

[3]) Hr. Einstein sagt z. B.: „Ich erwähne hier als besonders wichtig, daß die Relativitätstheorie in überaus einfacher Weise in Übereinstimmung mit der Erfahrung die Einflüsse abzuleiten gestattet, welche das von den Fixsternen zu uns gesandte Licht *durch die Relativbewegung der Erde gegen jene Fixsterne* erfährt. Es ist dies die jährliche Wanderung des scheinbaren Ortes der Fixsterne infolge der Erdbewegung um die Sonne (Aberration).“ [„Über spez. u. all. Rth.“ 14. Aufl. 1922; Vieweg, S. 33. (Im Orig. kein Sperrdruck.)] Daß dies jedoch *nicht* mit der Erfahrung übereinstimmt, wird in vorliegender Abhandlung gezeigt.

3. Das Wesentliche der Aberrationserscheinungen ist die durch Erfahrung gegebene Tatsache, daß *sie unabhängig von der Bewegung der Lichtquelle sind.*

Hierauf ist vor kurzem von Herrn Lenard hingewiesen worden. Diese Unabhängigkeit wird sofort klar bei Betrachtung des von ihm gegebenen Beispiels[1]), welches, da es den Ausgangspunkt für die nachfolgenden Betrachtungen bildet, hier etwas ausführlich dargestellt sei.

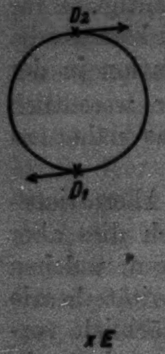


Fig. 1.

$D_1$ und $D_2$ seien zwei Doppelsternkomponenten (Fig. 1), deren Bahnebene nahe der Gesichtslinie der Erde $E$ liegen möge. Würde der Aberrationswinkel von der relativen Geschwindigkeit zur Erde abhängen, so müßten sehr merkliche Aberrationsverschiebungen infolge der wechselnden Relativbewegungen zur Erde vorkommen. Es müßten z. B. unter Umständen sehr bedeutende scheinbare Winkeltrennungen der beiden Komponenten auftreten und zwar gerade dann, wenn das Fehlen von Spektrallinienverdoppelung das Gegenteil erwarten läßt, nämlich wenn $E$ $D_1$ und $D_2$ sich annähernd in einer geraden Linie befinden. Von einem Auftreten derartiger Verschiebungen ist aber nichts bekannt. Die Bewegung der Lichtquelle hat also keinen Einfluß auf die Aberrationserscheinungen.

4. Wir wollen zunächst kurz die Gedankengänge Herrn Lenards betrachten, um zu sehen, in welchem Sinne sich hier etwas Absolutes offenbart.

Die Grundvorstellungen sind folgende:[2])

1. Jeder Himmelskörper hat seinen eigenen Äther, den er wie eine verwaschene Hülle mit sich führt.
2. Der Raum ist erfüllt vom Uräther[3]), welcher an der Bewegung der Materie nicht teilnimmt.

---

[1]) „Licht“ S. 92.

[2]) „Uräther“ S. 21.

[3]) Vgl. auch „Licht“ S. 97.

Ein auf einem Himmelskörper emittiertes Lichtquant läuft zunächst im Äther dieses Körpers, da er in überwiegender Menge vorhanden ist.[1]) Entfernt sich das Lichtquant von dem betreffenden Himmelskörper, so gelangt es immer mehr unter den Einfluß des Uräthers, da der Äther des Himmelskörpers immer spärlicher wird. Die Lichtquanten haben nun, wie man schließen muß, die Eigenschaft, Lichtgeschwindigkeit relativ zu dem Äther anzunehmen, in dem sie laufen[2]). Das Lichtquant, welches also ursprünglich Lichtgeschwindigkeit relativ zum emittierenden Himmelskörper[3]) hatte, nimmt allmählich Lichtgeschwindigkeit relativ zum Uräther = „absolute Lichtgeschwindigkeit" an, so daß in genügender Entfernung nichts mehr von den Eigenbewegungen des emittierenden Sternes zu merken ist[4]). Daß hierbei auch die seitliche Komponente weggedämpft wird[5]), zeigen die Erscheinungen an Doppelsternen in dem oben erwähnten Beispiel. Alles kosmische Licht[6]), welches den Beobachter auf der Erde erreicht, kommt demnach aus dem gleichen System, dem Uräther, relativ zu welchem seine Lichtgeschwindigkeit zu rechnen ist. Das Licht von verschiedenen Fixsternen unterscheidet sich also weder in seinen transversalen noch seinen longitudinalen Eigenschaften voneinander und das System des Uräthers ist ein absolutes. Das aus dem Uräther mit Lichtgeschwindigkeit relativ zu diesem kommende Licht nimmt im Erdäther Lichtgeschwindigkeit relativ zum Erdäther an[7]). Die Aberration kommt dabei zustande entweder durch Bestehenbleiben der seitlichen aus dem Uräther stammenden Bewegungskomponente, was unmittelbar auf die übliche Konstruktion führt,

---

1) Dies ergibt sich aus dem negativen Ergebnis aller bisher bekannten Versuche zur Erkennung der absoluten Erdgeschwindigkeit, einschließlich des Michelsonschen, ferner aus den Versuchen von Sagnac, Harress und Majorana. Vgl. „Uräther" S. 31.

2) Dies zeigt der Michelsonversuch mit Fixsternlicht. „Licht", S. 99; vgl. auch R. Tomaschek, a. a. O.

3) Daß die Bewegung des Atoms oder der Lichtquelle auf dem Himmelskörper nicht in Betracht kommt, ist in „Uräther" S. 28 angeführt.

4) Dies folgt aus den Erscheinungen an Doppelsternen. De Sitter, a. a. O.

5) Dies braucht jedoch nicht nach demselben Gesetz zu erfolgen, wie die Beeinflussung der longitudinalen Geschwindigkeit.

6) Ob dies auch für Mondlicht gilt, ist noch zweifelhaft.

7) Vgl. Anm. 2.

oder durch Drehung der Wellenebene, wie sich aus den Maxwellschen Beziehungen ergibt[1]), indem sich die Querkomponente mit der Längsgeschwindigkeit zu einer Resultierenden vereinigt, welche die Strahlrichtung darstellt und in welcher Lichtgeschwindigkeit relativ zum umgebenden Äther anzunehmen ist. Welche von beiden Vorstellungen hier zugrunde gelegt wird, ist für das Folgende unwesentlich. Das wichtige Ergebnis ist, daß die Aberration sich als *unabhängig* von der Bewegung der Lichtquelle zeigt und daß nur die „absolute" Bewegung der Erde (nämlich relativ zum Uräther) maßgebend ist. Die Aberration setzt uns zwar nicht in den Stand, Größe und Richtung dieser Bewegung anzugeben, aber die feststellbare Differenz zwischen zwei Bewegungszuständen gegenüber dem Uräther zeigt uns die tatsächliche Existenz dieser Absolutbewegung an.

5. Betrachten wir nun die üblichen Ableitungen der Relativitätstheorie. Die Äußerung Herrn Einsteins haben wir bereits oben angeführt[2]). Herr W. Pauli sagt in seiner Darstellung in der Enzyklopädie der math. Wissenschaften[3]), nachdem er die Aberration, wie üblich, aus dem relativistischen Additionstheorem der Geschwindigkeiten abgeleitet hat: „Die Relativitätstheorie bringt hier insofern eine prinzipielle Vereinfachung, als die Fälle bewegte Lichtquelle — ruhender Beobachter und ruhende Lichtquelle — bewegter Beobachter völlig identisch werden." Dies widerspricht aber den Tatsachen[4]). Ebensowenig entspricht die im Zusammenhang mit dem Dopplereffekt daselbst durchgeführte strengere Ableitung der Erfahrung, falls sie, wie dort angegeben, tatsächlich die astronomisch beobachtbare Aberration ausdrücken soll[5]). Wir wollen im folgenden die Ableitung anführen, wie sie von Herrn v. Laue in seinem bekannten Buche gegeben ist.[6]) Zunächst wird die Formel der Strahlrichtung aus der Strahlgleichung und deren

---

[1]) Näheres hierüber siehe „Licht" S. 95.

[2]) S. 137, Anm. 3.

[3]) Bd. V, 2, S. 563; auch einzeln bei Teubner 1921.

[4]) Derartige, den Tatsachen gegenüber unrichtige Darstellungen sind auch sonst, ohne Bezugnahme auf die Relativitätstheorie zu finden; z. B. F. Hayn, Astron. Nachr. 211. S. 192. 1920.

[5]) a. a. O., S. 566.

[6]) „Die Relativitätstheorie" I. 4. Aufl. Vieweg 1921. S. 121ff.

Transformation mittels der aus dem relativistischen Additionstheorem der Geschwindigkeiten folgenden Formeln abgeleitet. Es ergibt sich

$$\operatorname{tg} \vartheta = \frac{\sin \vartheta' \sqrt{1 - \beta^2}}{\cos \vartheta' + \beta},$$

wobei $\vartheta$ die Strahlrichtung im ruhenden System, $\vartheta'$ die im bewegten System ist und $\beta$ die relative Geschwindigkeit der beiden Systeme ausgedrückt in Bruchteilen der Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Diese Formel führt unmittelbar zu untenstehender Konstruktion (Fig. 2). Es heißt nun weiter: „Sendet ein im Bezugsystem $K'$ ruhender Fixstern der Erde (System $K$) Licht zu in der Richtung $\overrightarrow{AB}$, so hat dieser Strahl für den Beobachter auf der Erde die Richtung $\overrightarrow{AF}$. So findet die Aberration ihre Erklärung. Mit der elementaren, der Beobachtung angepaßten Theorie stimmt diese Erklärung überein, wenn man zwischen den Punkten $D$ und $F$ nicht zu unterscheiden braucht, d. h. wenn man $\beta^2$ gegen 1 vernachlässigen kann."

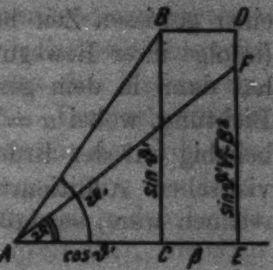


Fig. 2.

Diese Erklärung würde auch solange nicht mit der Erfahrung in Widerspruch stehen, solange die Fixsterne gegenüber dem Sonnensystem nur geradlinige gleichförmige Relativgeschwindigkeiten besitzen, was im Sinne der Erklärung zur Aberration eine zwar für jeden Fixstern verschiedene Konstante hinzubrächte, deren Größe zu ermitteln zwar für uns nicht möglich ist, die aber auch für uns nicht merkbar wäre. Dies ist wohl auch die Auffassung, die man gewöhnlich über den Einfluß der Relativbewegungen der Fixsterne auf die Aberrationserscheinungen hat¹). Die Sachlage wird jedoch sofort anders, wenn wir etwa die obige Betrachtung über Doppelsterne hinzuziehen²). Sie zeigt, daß als System $K'$ nicht, wie in

---

1) Vgl. z. B. M. v. Laue, a. a. O., S. 27.

2) Die übliche relativistische Ableitung führt auch sonst noch zu verschiedenen, nicht aufrecht zu erhaltenden Folgerungen. Vgl. z. B. A. Kopff, Phys. Zeitschr. 23. S. 120 und S. 255. 1922; P. Epstein, Phys. Zeitschr. 24. S. 64. 1923. Wir wollen uns jedoch im folgenden auf obiges Beispiel beschränken.

allen diesen Ableitungen, das System des Fixsterns genommen werden darf, da es sonst auf die Relativbewegung Erde-Fixstern ankäme, was, wie gezeigt, zu unmöglichen Folgerungen führt. Wir sehen also, daß die übliche relativistische Ableitung der Aberration gegenüber der Erfahrung versagt.

Herr A. Kopff hat nun in einer kurzen Berichtigung zu einem Aufsatz über Aberration[1]) eine Auffassung dargestellt, welche den obigen Schwierigkeiten zu entgehen scheint. Da dort die Ableitung nur sehr kurz angedeutet ist, möchte ich hier eine etwas eingehendere Darstellung versuchen: Die Erde befinde sich zu einer gegebenen Zeit im System $K$. Ein Lichtstrahl habe in diesem System eine bestimmte Richtung. Nach einer gewissen Zeit befinde sich aber die Erde im System $K'$ (infolge ihrer Bewegung um die Sonne). Derselbe Lichtstrahl hat dann in dem gestrichelten System eine um $a$ veränderte Richtung, wobei $a =$ der Differenz der Richtungen gegen eine beliebig auf der Erde festgelegte Richtung, nach dem relativistischen Additionstheorem der Geschwindigkeiten zu berechnen wäre, so daß also in der Endformel

$$\operatorname{tg} \vartheta = \frac{\sin \vartheta' \sqrt{1-\beta^2}}{\cos \vartheta' + \beta}$$

die Relativgeschwindigkeit der beiden Systeme für die Aberration maßgebend ist, also die Geschwindigkeitsdifferenz der Erde an verschiedenen Stellen ihrer Bahn, wie dies der Erfahrung entsprechen würde. Es rührt also die Aberration nach dieser Darstellung daher, daß die Erde fortwährend in andere Systeme übergeht. Zunächst scheint sich also das Relativitätsprinzip nur auf die beiden Systeme $K$ und $K'$ zu beziehen und seine Anwendung würde bedeuten, daß es gleichgültig ist, welches von den unendlich vielen Bezugsystemen, die die Erdbahn erfüllen, man als Ausgangspunkt nehmen, bzw. welches man als ruhend oder bewegt betrachten will. Diese Erklärung erschöpft die Tatsachen aber nicht vollkommen, sondern sie enthält, wie im folgenden gezeigt werden soll, implizite die Bezugnahme auf ein anderes und zwar, wie sich ergibt, absolutes Bezugsystem, eine Tatsache, welche die Unhaltbarkeit der Grundauffassung der Relativitätstheorie, der die Existenz

---

1) a. a. O., S. 255.

eines derartigen Systemes vollkommen fremd ist, ersichtlich macht.[1])

7. Die vorstehend angeführte Deutung läuft also auf die Aussage hinaus, daß alles, was wir durch die Aberration feststellen könnten, nur die Tatsache sei, daß sich die Erde von einem System $K$ in ein relativ zu diesem nach Größe und Richtung bewegtes System $K'$ begeben habe. Allein diese Deutung kann nicht zutreffen: Denn das System des Fixsternstrahles, dessen Richtung in beiden Systemen festgestellt wird, spielt bei der Ableitung eine wesentliche Rolle, wenn es auch daselbst nicht ausdrücklich ausgesprochen ist. Dies zeigt sich sofort, wenn man sich tatsächlich streng auf die beiden mit den verschiedenen Bewegungszuständen der Erde verbundenen Systeme beschränkt, also etwa den Lichtstrahl einer irdischen Lichtquelle nehmen wollte. Dann läuft er ebenfalls das eine Mal im System $K$ und das andere Mal im System $K'$. Dennoch können wir auf diese Weise niemals die Systemänderung der Erde konstatieren. Dies wäre aber die einfache Anwendung des Relativitätsprinzips, wenn es sich nur um Vorgänge in den beiden Systemen $K$ und $K'$ handeln würde. Es spielt aber, wie oben erwähnt, bei den beobachtbaren Aberrationserscheinungen noch ein drittes System mit und zwar ist dies das System des Fixsternstrahles. Erst durch Bezugnahme auf dieses wird die Bewegung erkennbar. Der Grund ist, daß wir eben keine Möglichkeit haben, die Richtung des Lichtstrahles auf der Erde absolut festzulegen, so daß wir den Gang des Lichtstrahles in der zweiten Erdstellung mit dem in der ersten Erdstellung vergleichen könnten. Wohl ist das aber mit dem Lichtstrahl des Fixsternes der Fall. Erst dieser dient als feste Marke, gegenüber welcher die Geschwindigkeitsänderung festgestellt wird. Die Absolutheit der Richtung des Fixsternstrahles ist also eine Voraussetzung, welche stillschweigend bei der obigen Annahme gemacht wird. Wir stellen

---

1) Anm. bei der Korrektur: Es ist von Interesse, daß die für die strenge Durchführung der Relativitätstheorie vorliegenden Schwierigkeiten auch von relativistischer Seite gefühlt zu werden scheinen, wie denn auch A. S. Eddington (Raum, Zeit und Schwere, Vieweg 1923) schließlich zur Festlegung eines absoluten Systems kommt. Es ist nicht schwer, die dort durchgeführten Überlegungen in die Äthersprache zu übersetzen; dadurch verliert aber die Relativitätstheorie prinzipiell das für sie charakteristische Gepräge.

also in Wirklichkeit die Änderung der Relativbewegung zu einem mit dem Lichtstrahl fest verbundenen Koordinatensystem fest.[1][2]

Dieses Koordinatensystem ist aber nichts anderes als das des Uräthers, den wir ja als den Träger der Fixsternstrahlen betrachten und der ihnen die „absolute" Lichtgeschwindigkeit aufprägt.[3] Will man die Erde als ruhend betrachten, was man der Vereinfachung mancher Betrachtungen halber stets tun kann, so erscheint also die Aberration als eine Drehung der Fixsternstrahlen infolge der Änderung der Bewegung des Uräthers relativ zum Erdäther. Das wesentliche hierbei ist, daß es infolge des Vorhandenseins des Uräthers überhaupt möglich ist, eine absolute Richtung, gegen welche die Drehung gemessen wird, festzulegen, ein Umstand, welchen die Relativitätstheorie ihrem Prinzip nach nicht beachten kann, wodurch sie zur Darstellung der beobachtbaren Wirklichkeit ungeeignet wird.

8. Im Vorliegenden ist gezeigt, daß die übliche Ableitung, welche die Relativitätstheorie von den Aberrationserscheinungen gibt, nicht mit der Erfahrung übereinstimmt und daß eine Ab-

---

[1] Daß wir durch die Aberration nicht direkt die relative Geschwindigkeit gegenüber diesem System feststellen können, rührt daher, daß es uns nicht möglich ist, in dieses System überzugehen und darin Beobachtungen anzustellen. Wir können infolgedessen nur Geschwindigkeitsdifferenzen gegenüber diesem System feststellen. Daß es aber vielleicht nicht ganz unmöglich ist, in den Bereich dieses Systems zu kommen, scheinen die neueren, wohl teilweise positiv ausgefallenen Wiederholungen des Michelsonversuches auf hohen Bergen (Phys. Rev. 19. S. 407. 1922) anzudeuten. Es ist ferner sehr bemerkenswert, daß die tatsächliche Festlegung dieses absoluten Koordinatensystems durch genügend genau ausgeführte Aberrationsmessungen wohl durchführbar erscheint. Es sind sogar so zu deutende ausführliche Vorschläge bereits vor längerer Zeit ausgearbeitet worden. Vgl. W. Münch, Dissert. Berlin 1905; auch H. Battermann, Dissert. Berlin 1881; ferner L. Courvoisier, Astron. Nachr. 213. S. 281; 214. S. 33. 1921.

[2] Dieses ist nunmehr insofern noch willkürlich, als es nach heutigen Kenntnissen noch eine konstante, geradlinige Bewegung gegen andere gleichberechtigte Bezugsysteme besitzen kann. Vgl. jedoch die vorhergehende Anmerkung. Wesentlich ist die tatsächliche Möglichkeit, die Richtung des Lichtstrahles festzuhalten und daran die Bewegung der Erde zu erkennen.

[3] Es ist daher Aberration nach unserer Vorstellung nur eine Eigenschaft von aus Uräther kommendem Licht. Vgl. S. 139 Anm. 6.

änderung der Ableitung, wie sie von relativistischer Seite vorgenommen wurde, die Bezugnahme auf ein „absolutes" Bezugsystem stillschweigend mit einbegriffen enthält. Stellen wir uns hingegen auf den Standpunkt der anschaulichen Äthervorstellung, so ist das Bestehen der von der Bewegung der Lichtquelle unabhängigen Aberrationserscheinungen als ein erneuter[1]) Hinweis auf die Existenz eines von den Feldern und Einflüssen der Materie unabhängigen Mediums, des Uräthers, aufzufassen. Er darf als Fundamentalsystem in dem Sinne betrachtet werden, daß man eine Bewegung relativ zu ihm als „absolute" bezeichnen kann.

Es zeigt sich auch im Vorliegenden die Überlegenheit einer anschaulichen Vorstellung[2]), sobald es sich darum handelt, die tieferen Zusammenhänge und Grundlagen der Erscheinungskomplexe der Ätherphysik zu analysieren.

Heidelberg, Radiologisches Institut, September 1923.

---

1) Über die anderen Gründe vgl. „Uräther" S. 22, „Licht" S. 97.

2) Diese Überlegenheit hat sich auch an anderen Stellen gezeigt, z. B. Massenproportionalität der Energie (Lenard, „Uräther", S. 41), Schwere des Lichtes (Soldner, Lenard, „Uräther", S. 43, „Licht", S. 91), Rotverschiebung (Lenard, „Licht", S. 101), welche Effekte sämtlich ohne Relativitätstheorie ableitbar sind, wobei jedoch die anschauliche Ableitung noch neue Möglichkeiten und Zusammenhänge ergibt.

(Eingegangen 10. Oktober 1923.)

## 3. *Über Kontaktpotentialdifferenzen zwischen im Vakuum geglühten Metallen;*
### *von Richard Vieweg.*

(Auszug aus der Dresdener Dissertation; Juli 1923.)

### § 1. Einleitung.

Untersuchungen über die Abhängigkeit der Lichtelektrizität der Metalle vom Gasgehalt[1]) haben gezeigt, daß die Befreiung der Metalle von Gasen durch Glühen im Hochvakuum sehr weit getrieben werden kann; kurzes Glühen bringt die dem Metalle aufgelagerte Schicht weg, die Fortsetzung der Entgasung führt zur Austreibung auch zwischen die Metallatome eingelagerter Gasmoleküle. Durch geeignete Prüfmaßnahmen ist es gelungen, die Ergebnisse der Entfernung adsorbierter und absorbierter Gase gegen die mannigfachen bei den Versuchen auftretenden Fehlerquellen sicherzustellen. Da so die Möglichkeit besteht, den Gasgehalt einer Metallplatte einigermaßen zu beherrschen, insbesondere die Oberflächenschicht leicht zu beseitigen, ohne das aufgenommene Gas stärker anzugreifen, bietet sich eine neue experimentelle Grundlage auch für das Studium der Kontaktpotentiale.

Gelang es, die Änderung des Oberflächenbelags bis zur völligen Beseitigung durchzuführen und hierbei den Voltaeffekt messend zu verfolgen, so mußte sich eine Entscheidung über den Einfluß der Gasschicht fällen lassen. Ferner mußte eine Steigerung der Entgasung bis zu möglichster Gasfreiheit den Anteil der eingelagerten Gasmoleküle zu beurteilen gestatten. Es zeigte sich also ein Weg, das alte, noch ungelöste Problem, den Mechanismus der Bildung von Kontaktpotentialdifferenzen[2]) kennen zu lernen, seiner Lösung einen Schritt näher zu bringen. In dieser Richtung habe ich auf Anregung des inzwischen verstorbenen Hrn. Geheimrat Hallwachs

---

[1]) Vgl. W. Hallwachs, Phys. Zeitschr. 21. S. 541–566. 1910.

[2]) Im folgenden auch mit KPD abgekürzt.

Versuche unternommen, bei denen von den oben angedeuteten, im Dresdener Physikalischen Institut gesammelten Erfahrungen in der Entgasung von Metallen im Vakuum Gebrauch gemacht werden konnte. Die Durchbildung der Methode und die Ergebnisse werden im folgenden beschrieben.

### § 2. Die Schaltung.

Unter den mannigfachen zur Bestimmung von Kontaktpotentialdifferenzen ersonnenen Verfahren ist das von Volta bei seinem Fundamentalversuch angewandte nach mehrfacher, verbessernder Ausgestaltung das am meisten gebrauchte geblieben. Es ist auch bei der hier zur Darstellung gelangenden Arbeit aus noch zu besprechenden Gründen benutzt worden. Die beiden zu untersuchenden Metalle dienen als Platten eines Kondensators. Man stellt entweder durch direkte Berührung oder — zur Vermeidung störender Veränderung der Oberfläche des einen Metalls durch das andere — bei getrennten Platten mittels eines Leiters Kontakt her, wobei eine von der Art der vorliegenden Metalle abhängige Elektrizitätsmenge geschieden wird. Entfernt man jetzt unter Aufhebung der Berührung die eine Platte von der anderen, d. h. vermindert man die Kapazität des Kondensators, so wird ein dieser Verringerung entsprechender Teil der geschiedenen Elektrizität frei, fließt auf das mit der Platte verbundene Elektrometer über und bewirkt dort einen Ausschlag, der ein Maß der Kontaktpotentialdifferenz gibt. Die bei direkten quantitativen Messungen der Kontaktpotentialdifferenz mit dem Elektrometer sehr hinderlichen Kapazitätsschwierigkeiten werden weitgehend behoben durch die von Pellat[1]) (1880) angegebene Kompensationsmethode, die allerdings wohl schon beinahe zwei Jahrzehnte früher von W. Thomson[2]) gebraucht und gelehrt wurde. Es wird das von Poggendorff herrührende Verfahren der Kompensation elektromotorischer Kräfte auf den Voltaschen Fundamentalversuch übertragen.

In Fig. 1 ist die Schaltung schematisch dargestellt. Die kontaktelektromotorische Kraft wird durch eine hilfs-elektromotorische Kraft ausgeglichen. In unserem Falle beträgt also die Kontaktpotentialdifferenz zwischen $M_1$ und $M_2$[1]):

---

[1]) H. Pellat, Journ. de Phys. **9**. S. 145—152. 1880.

[2]) Lord Kelvin, Phil. Mag. [5] **46**. S. 82. 1898.

$$M_1/M_2 = -\frac{a}{b} \cdot A \text{ Volt},$$

wenn die Spannung $A$ der Hilfsspannungsquelle in Volt gegeben ist und $a$, $b$ die Größen der Kompensationswiderstände bezeichnen.

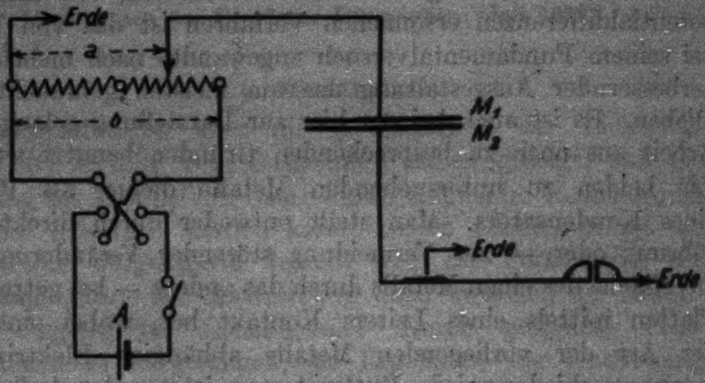


Fig. 1. **Schaltungsschema.**

### § 3. Das Elektrometer.

Da bekannt war, daß die Entgasung der Metalle von der Gleichmäßigkeit des Glühens abhängig ist, daß also nur Streifen von geringer Oberfläche als Metallplatten zur Verwendung gelangen konnten, mußte Wert auf ein Elektrometer von möglichst kleiner Kapazität gelegt werden. Da ferner die zu messenden Berührungspotentiale im ganzen Bereich zwischen 0 und etwa 1 Volt liegen mußten, war zu fordern, daß sich auch sehr kleine Potentialdifferenzen noch gut messen ließen, daß also das Elektrometer auch hohe Empfindlichkeit besaß. Als Instrument, das beiden Bedingungen genügte, bot sich ein Zylinderquadrantenelektrometer nach **Kleiner**[2]) dar. Der

---

[1]) Symbolisch wird im folgenden die KPD zwischen $M_1$ und $M_2$, d. h. das Potential von $M_1$, vermindert um das Potential von $M_2$, mit $M_1/M_2$ bezeichnet.

[2]) **Kleiner**, Vierteljahrsschrift d. Naturforsch. Ges. Zürich 51. S. 226. 1906.

Apparat hatte schon zu mehreren Untersuchungen[1]) auch kontaktelektrischer Art Verwendung gefunden. Dank den geringen Dimensionen von Quadranten und Nadel blieb die Kapazität bei symmetrischer Nadellage klein (etwa 8 cm). Die Empfindlichkeit des Elektrometers konnte in Nadelschaltung bei 2,1 m Skalenabstand und 40 Volt Nadelhilfsspannung durch Neigung der Quadranten bis auf 5000 Skt./Volt gebracht werden, doch war diese hohe Empfindlichkeit nicht konstant zu erhalten. Hingegen konnten 2500 Skt./Volt während längerer Zeit (mehrere Wochen) fast unverändert erzielt werden, nachdem der ganze Apparat noch mit einem aus starkem Karton gefertigten Kasten mit möglichst kleiner Beobachtungsöffnung umgeben war, der genügend Schutz gegen Störungen durch Luftströmungen gewährte. Im allgemeinen gelangten für die Messungen nur Empfindlichkeiten bis zu 2500 Skt./Volt zur Anwendung, da weitere Steigerung nur durch Schiefstellung der Quadranten erreicht werden konnte und hierbei — selbst abgesehen von der wachsenden Instabilität — der Vorteil, den die Empfindlichkeitszunahme bot, durch gleichzeitige Vergrößerung der Kapazität rückgängig gemacht wurde.

Für elektrostatischen Schutz der Leitung zum Elektrometer sorgten geerdete Weißblechkästen von quadratischem Querschnitt (7,5 cm Seitenlänge). Zum Halten des in der Mitte der Kästen geführten Drahtes dienten Schellackstützen, bei denen auf gut glasierte Oberflächen geachtet wurde, Stützen mit auch nur geringen Rissen isolierten jedenfalls nur kurze Zeit genügend. Als Erdschlüssel diente ein amalgamierter Silberstift, der ein gleichfalls gut amalgamiertes Kupferblech berührte, das auf dem Draht zwischen Platte und Elektrometer aufgelötet war. Um bei sämtlichen in der Meßschaltung vorkommenden Erdungen definierte Verhältnisse zu haben, insbesondere, um etwaige Kontaktpotentialdifferenzen in den Erdleitungen zu vermeiden oder doch an einer Stelle zu fixieren, bestanden alle Erdungsdrähte aus gleichem Material (Messing) und zweigten von einem ebensolchen Kreise ab, der seinerseits am Messinghahn einer im übrigen aus Bleirohr bestehenden Wasserleitung verlötet war.

Als Spannungsquelle (*A*, vgl. Fig. 1) für die Kompensation wurde ein Akkumulator benutzt, dessen EMK von Zeit zu Zeit durch Vergleich mit einem Weston-Normalelement geprüft wurde und hinreichend konstant war. Zur Spannungsteilung dienten zwei Stöpselwiderstände, von denen der eine von 0,1—1111 Ohm, der andere in den Stufen 9, 99, 999 Ohm veränderlich war.

---

[1]) H. Beil, Ann. d. Phys. 31. S. 849. 1910; H. J. van der Bijl, Verh. d. D. Phys. Ges. 15. S. 330. 1913.

## § 4. Die kontaktelektrische Zelle.

Das Thomson-Pellatsche Meßverfahren erwies sich aus zwei Gründen als günstig: Einmal gestattete es von vornherein bequem — leichter z. B. als die Methoden[1]), bei denen die Bestimmung der Voltaspannung zwischen einem fest verbundenen Metallpaar erfolgt —, jedes der Metalle für sich zu erhitzen; zweitens sind bei ihm die elektrischen Verhältnisse gut zu überblicken, besser z. B., als bei den Verfahren[2]), für welche die Ionisierung des Zwischenraumes zwischen den Metallen zur Messung nötig ist. Allerdings wäre andererseits die bei diesem Wege gegebene Vermeidung einer Bewegung der Platten im Hinblick auf die Schwierigkeit der Bewerkstelligung im Hochvakuum von nicht zu unterschätzendem Vorteil gewesen.

Die nächste Aufgabe war, nachdem als Meßmethode die auf der Änderung einer Kondensatorkapazität beruhende gewählt war, technischer Natur und bestand in einer zweckmäßigen Vereinigung von Beweglichkeit und Glühbarkeit im luftverdünnten Raume. Die Erfüllung aller drei gestellten Bedingungen, der *Beweglichkeit*, der *Glühbarkeit* und der *Vergleichbarkeit* mit ungeglühten Metallen ließ sich freilich nur in einer ziemlich verwickelten Apparatur ermöglichen. Diese ist im Schnitt in Fig. 2 skizziert.

a) *Der Bewegungsmechanismus.* Man kann recht verschieden vorgehen, um einen Körper im Leeren eine zwangsläufige Bewegung vollziehen zu lassen. Für den vorliegenden kontaktelektrischen Fall handelte es sich darum, den Abstand zweier Metallplatten unter möglichster Wahrung ihrer Parallelität zu vergrößern. Die Entfernung der Folien erfolgte mit Hilfe einer elektromagnetischen Vorrichtung. Ein zylindrischer Eisenkern ($K_1$, $K_2$, $K_3$), an dem der Halter der Meßplatte durch einen Messingstab und ein Bernsteinstück starr und isoliert befestigt war, wurde in einem Glasrohr geführt, über das eine Spule ($Sp_1$, $Sp_2$, $Sp_3$) geschoben werden konnte. Die Spule befand sich ihrerseits auf einem (in der Figur nicht mitgezeichneten), auf Schienen leicht laufenden Wagen, der sich durch Fadenzüge vom Beobachtungsplatze aus nach beiden Richtungen bewegen ließ. Schienenführung und Wagenhöhe waren so bemessen, daß auch bei der Bewegung die Spule koaxial mit dem Glasrohr blieb. Bei Bewegung der stromdurchflossenen Spulen ($Sp_1$, $Sp_2$, $Sp_3$) wurden die Eisenkerne ($K_1$, $K_2$, $K_3$) mitgenommen. Zur Erzielung eines Minimums von totem Gang wurde die Länge der Spulenwicklung ungefähr ebenso groß gewählt wie die des Kerns.

---

[1]) Vgl. z. B. F. Spiers, Phil. Mag. [5] 49. S. 79—90. 1900.

[2]) Vgl. z. B. H. Greinacher, Ann. d. Phys. [4] 16. S. 708—734. 1905.

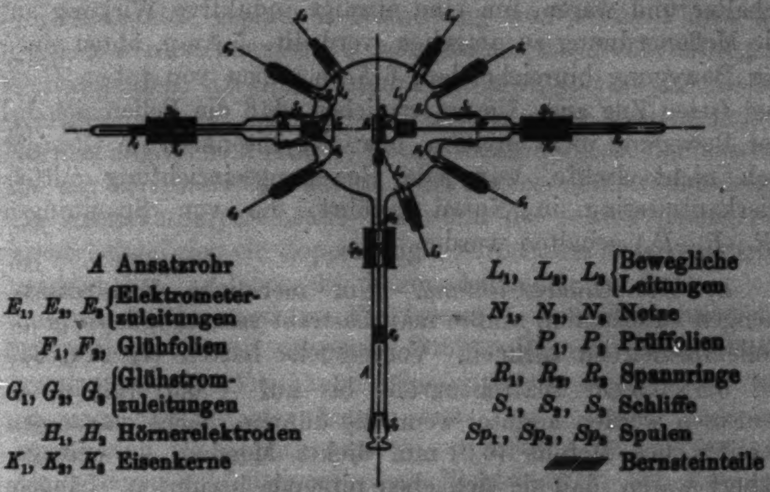

A Ansatzrohr
E₁, E₂, E₃ Elektrometerzuleitungen
F₁, F₂ Glühfolien
G₁, G₂, G₃ Glühstromzuleitungen
H₁, H₂ Hörnerelektroden
K₁, K₂, K₃ Eisenkerne
L₁, L₂, L₃ Bewegliche Leitungen
N₁, N₂, N₃ Netze
P₁, P₂ Prüffolien
R₁, R₂, R₃ Spannringe
S₁, S₂, S₃ Schliffe
Sp₁, Sp₂, Sp₃ Spulen
▰ Bernsteinteile

**Fig. 2. Skizze der Meßzelle.**

Die Eisenkerne $K_1$ und $K_2$ hatten bei einer Länge von 7,0 cm einen Durchmesser von 1,1 cm; $K_3$ war 5,0 cm lang und 1,5 cm stark. Alle drei Stück waren gut poliert, die Kanten zur Vermeidung eines Ritzens des Glases sorgfältig abgerundet. Das Gesamtgewicht der mit den Kernen $K_1$, $K_2$, $K_3$ bewegten Systeme betrug einschließlich Eisen je etwa 115 g. Die Spulen $Sp_1$, $Sp_2$, $Sp_3$ waren aus isoliertem Kupferdraht von 1 mm Durchmesser gewickelt, jede hatte 300 Windungen in 8 Lagen.

Die Spulen $Sp_1$ und $Sp_2$ wiesen einen lichten Durchmesser von 1,6 cm, einen äußeren von 4,5 cm und eine Länge von — einschließlich Gehäuse — 7,5 cm auf, während die Spule $Sp_3$ bzw. 2,9; 5,8 und 5,6 cm maß. Die Messinggehäuse der Spulen waren mit dem einen Wicklungsende verbunden und geerdet, so wurde vermieden, daß zwischen dem Metall außen an der Glaswandung (Spulengehäuse) und den Metallteilen innen im Glasrohr eine Spannungsdifferenz bestand. Die Stromzuleitungen zu den Spulen führten über doppelpolige Ausschalter und waren, um eine etwaige induktive Wirkung auf die Meßanordnung zu umgehen, verdrillt. 5 Amp. übten einen zur Bewegung hinreichenden, 6 Amp. einen von totem Gang fast freien Zug aus. Um zu erreichen, daß die Folien sich bei der Bewegung nicht drehten, bzw. der Eisenkern im Glasrohr sich nicht drehte, war jede Bewegungseinrichtung mittels Vierkantmessing in Nuten geführt, die von Spannringen ($R_1$, $R_2$, $R_3$) gehalten wurden.

b) *Die Glühvorrichtung.* Um merkliche Elektrizitätsmengen zu erhalten, mußte man bestrebt sein, möglichst große Folienflächen zu nehmen. Vorversuche hatten ergeben, daß bei 3,5×0,5 cm Blättchengröße bis auf ± 0,01 Volt genau gemessen werden konnte, wenn die dünnen, leicht gespannten Streifen des Metalls (0,01 mm dickes Messing) so weit genähert waren, daß sie sich eben nirgends berührten. Längere Folien zu wählen, verbot die Schwierigkeit, diese noch, ohne daß sie reißen, plan zu spannen; breitere erfordern zum Glühen viel Strom, es sind dicke Zuführungen nötig; auch steigt, wenn eine Erwärmung des Folienhalters vermieden werden soll, mit den größeren Ausmaßen dessen Kapazität. Schon bei 0,5 cm Breite mußten bei einigen und selbst bei einem Hundertstel Millimeter Dicke für Metalle mit großer Leitfähigkeit 20 und mehr Ampere Stromstärke für helles Glühen angewandt werden, so daß Einschmelzen von Platindrähten als Glühelektroden nicht in Frage kam. Es blieb der Ausweg, Kupferdrähte (schließlich wurden 3 mm starke genommen) mittels Bernstein und Siegellack einzukitten. Die Gasleere konnte nun freilich nicht allzu weit getrieben werden, doch ließ sich nach sorgsamer Dichtung der Druck im Entladungsraum auf weniger als $10^{-4}$ mm Hg sicher erniedrigen.

Die Zuleitung des Glühstromes im Zelleninnern zu den in der oben beschriebenen Weise beweglichen Blättchen erfolgte, um eine Vergrößerung der Kapazität des Meßsystems und auch, um Isolationsschwierigkeiten zu vermeiden, vollständig getrennt von der Kontaktpotential-Meßleitung. Beim Zurückziehen einer Folie legten sich Metallteile des Folienhalters an die in Hörnerform ($H_1$, $H_2$) ausgebildeten Glühelektroden an, wie es in Fig. 2 bei der linken Glühfolie an $H_2$ gezeichnet ist. Die Berührung zwischen Folienhalter und Hörnern war so gut, daß von der ursprünglich zur Verbesserung des Kontaktes geplanten Aufnietung von etwas Platin abgesehen werden konnte. Es war niemals ein Funkenübergang zu beobachten. Als Glühspannung waren 18 Volt 50-periodischer Wechselspannung angelegt, die mittels eines Transformators aus dem allgemeinen 110 Volt-Netz gewonnen wurde. Zur Messung des mit Vorschaltwiderständen einstellbaren Glühstromes diente ein Hitzdrahtamperemeter. In jedem der beiden Glühstromkreise befand sich ein doppelpoliger Umschalter; war der Strom unterbrochen, so lagen die Hörnerelektroden an Erde.

Als Zuführungen zu Elektrometer und Kompensationsvorrichtung dienten schwache Drähte ($E_1$, $E_2$) bzw. Drahtspiralen ($L_1$, $L_2$). Die gesamte Leitungslänge vom Zelleninnern bis zum Elektrometer betrug etwa 1 m. Durch Fadenzug konnte vom Beobachtungsplatz aus mittels Umschalter jede der beiden Glühfolien mit dem Elektrometer, der Kompensationsspannung oder der Erdleitung verbunden werden. Die Prüffolien ließen sich in gleicher Weise an die Kompensationsspannung oder an Erde legen, eine Verbindungsmöglichkeit mit dem Elektrometer war aus Gründen der Einfachheit der Schaltung nicht vorgesehen.

Der Abstand von einer Folie[1]) bis zu dem Bernsteinstück, an dem die zum Halten der Folien dienenden Arme durch Schrauben angebracht waren, betrug 2 cm. Vorversuche hatten ergeben, daß selbst bei Gelbglut des zu untersuchenden Metalls die Erwärmung des Bernsteins nur unbedeutend war, wofern zwischen den einzelnen Glühungen (bis zu 15 Sek.) eine genügende Pause (30—45 Sek.) blieb.

c) *Die Prüfanordnung.* Um sicher zu sein, daß die gemessenen Werte der Kontaktpotentialdifferenzen nicht durch

---

[1]) Bei Fig. 2 sind die Ebenen der Folien senkrecht zur Zeichenebene zu denken.

Störungsladungen vorgetäuscht oder beeinträchtigt waren, wurde eine Vorkehrung zur Prüfung getroffen. Die zuerst auf Anregung von W. Hallwachs[1]) für die lichtelektrische Forschung verwandte Einrichtung besteht darin, daß man in der Zelle einen Zwilling der zu glühenden Folie anbringt, der selbst ungeglüht bleibt. Dieses Verfahren ließ sich auf die kontaktelektrischen Versuche übertragen. In dem Ansatzrohr $A$ (vgl. Fig. 2) befand sich ein, wie oben beschrieben, elektromagnetisch durch die Spule $Sp_3$ bewegbarer Eisenkern $K_3$. An ihm war isoliert ein Folienhalter befestigt, dessen Gestalt aus Fig. 2 ersichtlich ist. In den Folienhalter konnte rechts und links je eine Folie ($P_1$, $P_2$) eingezogen werden, die mit Rücksicht auf die Spannbarkeit von gleicher Länge wie die Glühfolien ($F_1$, $F_2$) waren. Hingegen durfte die Breite der Prüfstreifen, da sie ungeglüht blieben, etwas größer gewählt werden (0,7 cm). Schob man $F_1$ und $F_2$ auseinander, und wurde nun die Prüfvorrichtung in den Zwischenraum gebracht, so standen dann $P_1$ und $F_1$, und $P_2$ und $F_2$ einander paarweise gegenüber. Fig. 2 zeigt eine Konstellation, bei der $F_1$ zurückgezogen ist, $P_2$ und $F_2$ einander genähert sind, so daß etwa gerade die Kontaktpotentialdifferenz $P_2/F_2$ gemessen werden könnte. Der Durchmesser des Ansatzrohres $A$ war groß genug (16 mm), daß sich das Prüfsystem weit zurückziehen ließ; eine etwaige Beeinflussung der Glühfolien wurde so umgangen.

Z. B. kann man daraus, daß etwa durch Glühen von $F_1$ auch $P_2/F_2$ modifiziert wird, während gleichzeitig $F_1/P_1$ und $F_1/F_2$ sich ändern, feststellen, daß diese Variation von $F_2$ beim Glühen von $F_1$ durch Strahlung verursacht wird, der $P_1$ in zurückgezogener Lage nicht oder nur wenig, jedenfalls weniger als $F_2$ zugänglich ist. Ergäbe sich übrigens die Strahlungswirkung auf die andere Folie als nicht zu vernachlässigen, so könnte man auch die Prüfblättchen während des Glühens zur Sperre der Sicht zwischen $F_1$ und $F_2$ schieben.

Neben der auf Strahlung beruhenden Fehlerquelle kam als weitere Störung eine zu erhebliche Wirkung der beim Glühen entwickelten Wärme durch Wärmeleitung nach den der Folie unmittelbar benachbarten Körpern in der Zelle in Betracht. Es konnte so Gasentbindung besonders aus dem

---

1) W. Hallwachs, a. a. O.

Metall des Folienhalters veranlaßt werden und durch Diffusion Gaszuleitung nach den eben entgasten Stellen. Auch ein solcher Mangel war durch Beobachtung des zeitlichen Verlaufs der Kontaktpotentialdifferenzen zwischen den vier Folien in Abhängigkeit von Glüh- und Pausendauer bestimmbar. Ebenso mußte sich etwaige Leitfähigkeit des Versuchsraumes, die von Thermionen herrühren könnte, durch Kontrollmessungen feststellen lassen. Auch bei gleichzeitigem Glühen beider Folien erlaubt die Messung der Kontaktpotentialdifferenz gegen die Prüffolien ein Urteil über den Anteil der Wirkung des Glühens jeder Folie an der Variation. Bestehen die Prüfblättchen beide aus demselben, von den zwei anderen Streifen verschiedenem Metall — das natürlich nicht einmal glühbar zu sein braucht —, so hat man den Vorteil, daß alle Messungen mit beliebigen Glühfolien untereinander durch Vergleich mit den „Normalen" in Beziehung gesetzt werden können. Bei den Hauptversuchen wurde in dieser Weise verfahren. Die Prüfstreifen bestanden aus Messing, das auch sonst oft[1]) wegen seiner relativen Konstanz bezüglich der Voltaspannung als Normalmetall gebraucht worden ist.

Die gesamte Apparatur war in einem kugeligen Glasgefäß (20 cm Durchmesser) untergebracht, das zahlreiche Ansätze aufwies. Die Achsen der Ansätze $G_1$, $G_2$ und $S_1$, $S_2$ und des zur Aufnahme der Prüfvorrichtung dienenden Rohres $A$ lagen in einer Ebene (der Zeichenebene der Fig. 2), während die drei Elektrometer- bzw. Kompensationszuführungen $E_1$, $E_2$, $E_3$ etwas tiefer angebracht waren, damit eine Berührung der Spiralen ($L_1$, $L_2$) mit den Elektroden oder den Folien leichter vermeidbar wurde. Die Innenfläche der Kugel war mit einer mittels eingeschmolzenen Platindrahtes erdbaren Silberschicht überzogen. Nicht nur gegen Wandladungen durch Thermionen, sondern namentlich auch gegen Störungen von außen war dieser Schutz erforderlich. So machte sich die Einschaltung der Bewegungsspulen am Elektrometer bemerkbar, als die Erdung der Zelle zu wünschen übrig ließ. Nach Verbesserung der Kontakte verringerte sich der Einfluß und nahm weiter ab, als die Spulen $Sp_1$ und $Sp_2$ mit 3 mm starkem Eisenblech gepanzert waren. $Sp_3$ konnte frei bleiben, da diese Spule nicht während einer Messung eingeschaltet zu werden brauchte. Ganz behoben war die Störung erst, als zur Vervollständigung des Schutzes noch die Messingdrahtnetze $N_1$, $N_2$, $N_3$ angebracht wurden. In der Mitte jedes Netzes befand sich ein Loch für die Durchführung der Messingstäbe der bewegten Systeme. Die Netze $N_1$ und $N_2$ waren in die Schliffe $S_1$ bzw. $S_2$ eingesetzt und wurden von Messingringen gehalten, von denen aus federnd gegen die Glaswandung drückende Drähte den Kontakt mit dem Silberbelag des Hauptgefäßes und dadurch mit der Erdung vermittelten (vgl. Fig. 2). Das Netz $N_3$ war einfach in das Rohr $A$ eingeklemmt und berührte unmittelbar den Silberbelag.

---

[1]) Vgl. z. B. W. Hallwachs, Ann. d. Phys. 23. S. 459–516. 1907.

Das zur Pumpe führende Rohr zweigte oben über der Mitte der Zelle ab. Symmetrisch zu seiner Achse waren zwei Stellen (kreisrund mit etwa 2 cm Durchmesser — in Fig. 2 nicht mitgezeichnet) im oberen Teil der Kugel unversilbert gelassen worden. Diese „Fenster" gestatteten, den Versuchsraum zu überblicken. Durch die eine entblößte Stelle beleuchtete eine Lampe das Innere, während über der anderen ein Spiegel so angebracht war, daß vom Beobachtungsplatz aus die Lage der beweglichen Teile, namentlich der Folienabstand verfolgt werden konnte. Zur Erhöhung der Deutlichkeit wurde auch für diese Beobachtung ein Fernrohr verwandt. Durch das Schauloch konnte ferner die Glühhelligkeit beobachtet werden. Auch bei der Justierung der Innenteile der Zelle erwies sich die Möglichkeit, in die Kugel hineinzusehen, als vorteilhaft.

Zum Auspumpen der Zelle diente als Hochvakuumpumpe eine Quecksilber-Kondensationspumpe nach Vollmer, als Vorpumpe eine mittels Elektromotor angetriebene Einstiefel-Ölpumpe. Das Vorvakuum bestand in einem Glasballon von 12 Liter Inhalt. Zur Trocknung der Luft waren zwei Phosphorpentoxydrohre, eins an der Hochvakuumpumpe, eins an der Vorpumpe eingeschaltet. Beim Auspumpen wurde mehrmals Luft eingelassen, die über Chlorcalcium, Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet war, nach einigen solchen Durchspülungen gelang es dann, auf $< 10^{-4}$ mm Hg herunterzukommen und diesen Druck nun auch nach Absperren der Zelle von der Pumpe zu erhalten. Die Absperrung erfolgte durch einen Quecksilberverschluß. Als Druckmesser war ein elektrisches Vakuummeter von W. C. **Heraeus** eingebaut, das auf der Messung der von der Gasleere abhängigen Strahlungswirkung einer Lampe auf eine Thermosäule beruhte und die Bestimmung des Druckes bis zu $10^{-4}$ mm Hg gestattete. Unmittelbar vor der Zelle war die Zuleitung U-förmig gebogen, hier wurden durch feste Kohlensäure in einem Dewargefäß, in welches das U-Rohr 20 cm tief hineinragte, die Dämpfe ausgefroren.

## § 5. Gang der Messung.

Die Vorbehandlung war bei allen Glühfolien die gleiche. Der zurechtgeschnittene Streifen wurde mittels eines in Äther getauchten Wattebausches sorgfältig von etwa anhaftendem Fett befreit, das beim Glühen verkohlen und dadurch als Belag die Messung beeinträchtigen könnte. Bei dieser Säuberung konnte die Folie zugleich geglättet werden. Zur weiteren Reinigung des Metalles diente eine Abspülung von einigen Minuten Dauer in einem Alkoholbad, dann waren die Folien zur Einspannung in den Folienhalter fertig. Obgleich beim Einsetzen möglichst eine Berührung mit der Hand vermieden und nur mit Pinzetten gearbeitet wurde, kam die Folie nochmals in ein Äther- und darauf in ein Alkoholbad. Vor dem Einbringen in die Zelle war noch die Bernsteinisolation des Folienhalters durch vorsichtiges Heranbringen eines Flämmchens von Ladungen zu befreien, bis die erst deutlich sichtbare Anziehung eines feinen Stoffadens ausblieb. Die gleiche Behandlung wie bei den Glühfolien fand auch bei den Prüffolien statt mit der Abweichung, daß diese nicht unter Zuhilfenahme von Watte gewaschen, sondern nur in Äther und Alkohol gespült wurden.

Mit Rücksicht auf die Veränderung der Folienspannung infolge des Glühens war vom Einbau einer Vorrichtung zur Einstellung auf stets gleichen Folienabstand abgesehen worden. Die freie Stelle im Silberbelag gestattete die Bestimmung der besten Annäherung zweier Blättchen. Allerdings konnte nun die Messung der Kontaktpotentialdifferenz nur nach reiner Nullmethode vorgenommen werden, da die einzelnen Elektrometerausschläge wegen der Kapazitätsänderung nicht ohne weiteres untereinander vergleichbar waren. Die Messung erfolgte in der Weise, daß der Blättchenkondensator unter jedesmaliger Veränderung des Kompensationspotentials so oft aufgezogen wurde, bis kein Ausschlag am Elektrometer mehr erkennbar war.

Die für die Messung so wichtige Trennung der beiden Folien konnte auf zwei verschiedene Arten vorgenommen werden. Entweder wurde die eine Folie durch den Eisenkern mittels bewegter, stromdurchflossener Spule mitgeführt oder die Spule wurde erst zurückgezogen (etwa 2 cm) und bei Stromschluß schnellte der Eisenkern in die Spule; in diesem Falle bewirkte also der Stromschluß unmittelbar die Zurückführung des Blättchens. Das zweite Verfahren erwies sich als überlegen. Der Stromstoß zieht mit kurzem Ruck die Folie zurück und veranlaßt so eine rasche Veränderung der Kondensatorkapazität; der plötzliche Impuls, den hierdurch das Elektrometer erfährt, ist deutlich bemerkbar, sein gut erkennbares Ausbleiben bei Kompensation erleichtert eine saubere Messung. Um eine pendelnde Bewegung des erst durch die Spule hindurch zurückschnellenden Kernes zu vermeiden, wurde der Strom nur ganz kurze Zeit geschlossen. Die Wiederheranführung der Folie geschah durch die bewegte stromdurchflossene Spule.

Um sicher zu sein, daß die Bewegung der Folie keinen Einfluß auf die gemessene Größe der Kontaktpotentialdifferenz ausgeübt hatte, wurde bei den Glühfolien einmal die am Elektrometer liegende bewegt, dann die mit der Kompensationseinrichtung verbundene. Bei den Messungen mit den Prüffolien wurden nur diese bewegt. Als weitere Maßnahme zur Elimination von Fehlern erfolgten die einzelnen Bestimmungen in verschiedenen Bereichen der Kompensationswiderstände.

Zunächst fand eine Bestimmung der Kontaktpotentialdifferenz bei vollem Atmosphärendruck statt, unmittelbar, nachdem die in der oben beschriebenen Weise vorbehandelten Metalle in die Zelle eingesetzt waren. Nun wurde ausgepumpt und bei dem niedrigsten erreichbaren Druck (weniger als $10^{-4}$ mm Hg) wieder gemessen, so daß ein etwaiger, die Meßgenauigkeit ($\pm$ 0,01 Volt) übersteigender Einfluß des Luftdrucks auf die Kontaktpotentialdifferenz festgestellt werden konnte. Die während der Vorversuche noch vorhandene Gasabgabe des Silberbelags hatte aufgehört, nachdem bei der mehrere Wochen in Anspruch nehmenden Beseitigung von

Störungen möglichst dauernd gepumpt worden war. Trotzdem blieb bei den Hauptversuchen auch nach Erreichung des Druckminimums die Pumpe noch etwa einen Tag lang weiter in Tätigkeit; dann stand die Anordnung abgesperrt eine Nacht über, wobei der Druck nicht über $10^{-4}$ mm Hg stieg. Nun wurde erneut mehrere Stunden gepumpt und jetzt erst nach nochmaliger Bestimmung der Kontaktpotentialdifferenz zum Glühen übergegangen. Dieses geschah zunächst nur bei einem der beiden Metalle, und zwar so, daß die Folie bei verdunkeltem Versuchsraum eben dunkelrot zu leuchten begann. Nach 15 Sek. wurde der Strom unterbrochen und die Voltaspannung gemessen. Die Pumpenzuleitung war zur Ermittlung der Gasentbindung während des Glühens durch den Quecksilberverschluß abgesperrt. Nun wurde unter gleichzeitigem Pumpen bei etwas hellerer Rotglut weiter geglüht und wieder gemessen, bis die Kontaktpotentialdifferenz sich durch das Glühen nicht mehr änderte. Jetzt erfolgte die Steigerung des Glühstromes bis nahe zur Durchschmelzgrenze der Folie, um auch okkludierte Gase auszutreiben. Wieder wurde von Zeit zu Zeit die Kontaktpotentialdifferenz bestimmt und auch die Drucksteigerung, wenigstens bei der letzten Glühreihe, durch Schließen der Pumpenzuleitung und Ablesen am Vakuummeter ermittelt. Bei der anderen Glühfolie war das Verfahren dasselbe; schließlich wurden beide Metalle gleichzeitig geglüht. Die Zeit vom Abschalten des Glühstroms bis zum Beginn der Messungen betrug etwa 1 Minute.

In dieser Weise verliefen sämtliche Versuchsreihen mit Ausnahme des Metallpaares Pt/Pt, dessen Untersuchung innerhalb eines Tages stattfand.

## § 6. Versuchsergebnisse.

Zur Untersuchung gelangten die Metalle Al, Ni, Cu, Au, Pt; als Prüffolie diente Messing. Al und Cu waren unbekannter Herkunft und Reinheit, Ni Elektrolytnickel, Au und Pt waren als rein von W. C. Heraeus-Hanau bezogen; alle fünf Metalle wiesen hohen Glanz auf. Das Messing war ein seit Jahren ungereinigtes Blech, das von einer dem Augenschein nach gleichmäßigen Oxydschicht bedeckt war. Die Größe einer freien Folienfläche betrug bei den Glühfolien stets 36×5 mm², während die freie Fläche der Prüffolien 36×7 mm² maß.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den nachstehenden Tabellen zusammengestellt. Tab. 1 gibt als Beispiel eine Meßreihe ausführlicher wieder, während Tab. 2 einen Gesamtüberblick über die weiteren Versuche zeigt.

### Tabelle 1.

Linke Glühfolie $Al_I$, 0,01 mm stark.
Rechte „ $Cu_I$, 0,02 mm „ .
$Al_I/Cu_I$.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Lfd. Nr. | Behandlung der Folien | Folien an Elektrom.-Komp. ($M_2$) | ($M_1$) | Bewegte Folie | KPD $M_2/M_1$ Volt | KPD (Mittelwert) Volt |
| 1 | Folien frisch eingesetzt, Atmosphärendruck | Cu | Al | Al | − 0,16 | Al/Cu = + 0,16<br>Al/Mssg. = + 0,13<br>Cu/Mssg. = − 0,04 |
| | | | | Cu | − 0,16 | |
| | | Al | Cu | Cu | + 0,16 | |
| | | | | Al | + 0,15 | |
| | | Al | Prf.$_l$ [1] | Al | + 0,13 | |
| | | Cu | Prf.$_r$ | Cu | − 0,04 | |
| 2 | Zelle ausgepumpt Druck [2] < $10^{-4}$ mm Hg | Al | Cu | Cu | + 0,18 | Al/Cu = + 0,18<br>Al/Mssg. = + 0,15<br>Cu/Mssg. = − 0,04 |
| | | | | Al | + 0,18 | |
| | | Al | Prf.$_l$ | Al | + 0,15 | |
| | | Cu | Prf.$_r$ | Cu | − 0,04 | |
| | | Cu | Al | Cu | − 0,18 | |
| | | | | Al | − 0,17 | |
| 3 | desgl. einen Tag später | Cu | Al | Cu | − 0,17 | Al/Cu = + 0,18<br>Al/Mssg. = + 0,15<br>Cu/Mssg. = − 0,04 |
| | | | | Al | − 0,18 | |
| | | Cu | Prf.$_r$ | Cu | − 0,04 | |
| | | Al | Prf.$_l$ | Al | + 0,15 | |
| | | Al | Cu | Cu | + 0,18 | |
| | | | | Al | + 0,18 | |
| 4 | Al einmal mit bis zu 9,0 Amp. geglüht (dunkelrot) | Al | Cu | Cu | + 0,97 | Al/Cu = + 0,95<br>Al/Mssg = + 0,92<br>Cu/Mssg. = − 0,04 |
| | | | | Al | + 0,94 | |
| | | Al | Prf.$_l$ | Al | + 0,92 | |
| | | Cu | Prf.$_r$ | Cu | − 0,04 | |
| | | Cu | Al | Cu | − 0,94 | |
| | | | | Al | − 0,95 | |

---

[1] Prf. bedeutet Prüffolie (Messing, vgl. oben), die Indizes *l*, *r* bedeuten links, rechts.

[2] Dämpfe stets beim Auspumpen durch $CO_2$ ausgefroren.

Bei dem in Tab. 1 niedergelegten Versuch schmolz bei weiterem Glühen mit 9 Amp. die Al-Folie durch. (Die spätere Schmelzstelle war schon vorher bei der ersten Glühung durch einen feinen helleren Strich erkennbar. Die gleiche Erscheinung konnte auch bei anderen Metallen beobachtet werden.) Eine Bestimmung der Kontaktpotentialdifferenz nach dem Abschmelzen war nicht möglich, da das Reststück, das sich mit dem Elektrometer verbinden ließ, zu klein und überdies stark gekrümmt war. Auch in keinem anderen Falle gelang die Messung des Kontaktpotentials eines durchgeschmolzenen Streifens.

Die mikroskopische Betrachtung der durchgeschmolzenen Folien zeigte bei Ni nahe der Durchschmelzstelle ein von dem ungeglühten Metall stark verschiedenes, porös-schwammiges Gefüge, selbst an dem weniger geglühten Enden waren zahlreiche Poren erkennbar. Bei Cu konnte diese Erscheinung nur viel schwächer beobachtet werden, während sie bei Au deutlich, wenn auch nicht so wie bei Ni sichtbar war.

## § 7. **Auswertung der Versuchsergebnisse.**

Für die Zuverlässigkeit der Messungen geben die Kontrollbestimmungen der Kontaktpotentialdifferenzen gegen die Prüffolien eine gute Gewähr. Innerhalb der — aus früher genannten Gründen nicht sehr hohen — Meßgenauigkeit von etwa ± 0,01 Volt ist das Summationsgesetz der Spannungsreihe überall erfüllt. Es darf somit angenommen werden, daß keine der besprochenen Fehlerquellen merklichen Einfluß ausgeübt hat. Höchstens bei der Versuchsreihe $\mathrm{Cu}_{\mathrm{II}}$/Au könnte man auf eine Wirkung des Glühens von Cu auch auf Au und die Prüffolien schließen, da sich Au/Mssg. von $-0,01$ auf $+0,02$ Volt geändert hat.

Das allen Versuchsreihen gemeinsame Ergebnis ist, daß die Metalle durch das Glühen elektropositiver geworden sind. Vergleicht man unter Beziehung auf die Prüffolien die Kontaktpotentialdifferenzen vor und nach den Versuchen, so erhält man die nachstehende Übersicht. Zur Beurteilung der Anfangsgrößen sind in Reihe 1 die Werte der von Pellat[1]) ermittelten

---

[1]) H. **Pellat**, Thèse de docteur. Nr. 461. 133 S. 1881; Beibl. 5. S. 606. 1881.

Tabelle 2.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| Metalle | Behandlung der Folien | Kontaktpotentialdifferenzen (Mittelwerte)<br>Volt | Volt | Volt |
| Ni, 0,025 mm stark; $\mathrm{Cu_I}$, 0,02 mm stark. | Ni frisch eingesetzt, Atmosphärendruck | Ni/$\mathrm{Cu_I}$ = 0,21 | Ni/Mssg. = 0,16 | $\mathrm{Cu_I}$/Mssg. = − 0,06 |
| | Vakuum $< 10^{-4}$ mm Hg | Ni/$\mathrm{Cu_I}$ = 0,23 | Ni/Mssg. = 0,18 | $\mathrm{Cu_I}$/Mssg. = − 0,07 |
| | Ein Tag später; w. o. | | unverändert | |
| | Vakuum $< 10^{-4}$ mm Hg, Ni einmal geglüht mit bis zu 19,5 Amp. Pumpe abgesperrt, Vakuum nach dem Glühen $10^{-3}$ mm Hg | Ni/$\mathrm{Cu_I}$ = 0,46 | Ni/Mssg. = 0,41 | $\mathrm{Cu_I}$/Mssg. = − 0,06 |
| | Vakuum $< 10^{-4}$ mm Hg. Cu einmal geglüht mit bis zu 19,0 Amp. Pumpe abgesperrt, Vakuum nach dem Glühen $10^{-3}$ mm Hg | Ni/$\mathrm{Cu_I}$ = 0,17 | Ni/Mssg. = 0,35 | $\mathrm{Cu_I}$/Mssg. = 0,20 |
| | Vakuum $< 10^{-4}$ mm Hg. Cu und Ni je einmal nacheinander w. o. geglüht. Pumpe während des Glühens wirksam | Ni/$\mathrm{Cu_I}$ = 0,08 | Ni/Mssg. = 0,47 | $\mathrm{Cu_I}$/Mssg. = 0,41 |
| | desgleichen | | unverändert | |
| | Ni u. Cu je 3mal bei 20,5 Amp. geglüht | | unverändert | |
| | Ni u. Cu je 20mal bei 20,5 Amp. geglüht | | unverändert | |
| | 4 Tage später; seit 1 Tag Atmosphärendruck | Ni/$\mathrm{Cu_I}$ = 0,11 | Ni/Mssg. = 0,26 | $\mathrm{Cu_I}$/Mssg. = 0,17 |
| | Vakuum $10^{-4}$ mm Hg | | unverändert | |
| | 1 Tag später; Vakuum $< 10^{-4}$ mm Hg | | unverändert | |
| | Vakuum $< 10^{-4}$ mm Hg. Cu einmal bei 19,8 Amp. geglüht | Ni/$\mathrm{Cu_I}$ = − 0,19 | Ni/Mssg. = 0,27 | $\mathrm{Cu_I}$/Mssg. = 0,44 |
| | Vakuum $10^{-4}$ mm Hg; Ni einmal bei | Ni/$\mathrm{Cu_I}$ = 0,06 | Ni/Mssg. = 0,47 | $\mathrm{Cu_I}$/Mssg. = 0,43 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Vakuum $10^{-4}$ mm Hg; Cu u. Ni je 3mal bei 21,0 Amp. geglüht (abwechselnd) | $Ni/Cu_I = 0,06$ | $Ni/Mssg. = 0,48$ | $Cu_I/Mssg. = 0,43$ |
| | Ni u. Cu je 3mal abwechselnd bei 21,2 Amp. geglüht | | unverändert | |
| | Bei weiterer Steigerung des Glühstroms bei Ni Ni durchgeschmolzen | | | |
| | Vakuum $10^{-4}$ mm Hg | | | $Cu_I/Mssg. = 0,41$ |
| | Bei Steigerung des Glühstroms bei Cu Cu durchgeschmolzen | | | |
| $Al_{II}$, 0,01 mm stark; $Cu_{II}$, 0,02 mm stark. | Beide Folien frisch eingesetzt. Atmosphärendruck | $Al_{II}/Cu_{II} = 0,29$ | $Al_{II}/Mssg. = 0,25$ | $Cu_{II}/Mssg. = -0,04$ |
| | Vakuum $10^{-4}$ mm Hg | | unverändert | |
| | 1 Tag später; Vakuum $< 10^{-4}$ mm Hg | | unverändert | |
| | Vakuum $< 10^{-4}$ mm Hg; Al einmal geglüht bei 9,1 Amp. Pumpe abgesperrt; Vakuum nach d. Glühen $10^{-3}$ mm Hg | $Al_{II}/Cu_{II} = 0,92$ | $Al_{II}/Mssg. = 0,87$ | $Cu_{II}/Mssg. = -0,04$ |
| | Bei weiterem Glühen (9,5 Amp.) Al durchgeschmolzen | | | |
| | Vakuum $10^{-4}$ mm Hg | | | $Cu_{II}/Mssg. = -0,04$ |
| $Cu_{II}$, 0,02 mm stark; Au, 0,01 mm stark. | Au frisch eingesetzt. Atmosphärendruck | $Cu_{II}/Au = 0,17$ | $Cu/Mssg. = -0,04$ | $Au/Mssg. = -0,23$ |
| | Vakuum $10^{-4}$ mm Hg | $Cu_{II}/Au = 0,17$ | $Cu/Mssg. = -0,04$ | $Au/Mssg. = -0,22$ |
| | 1 Tag später: Vakuum $< 10^{-4}$ mm Hg | | unverändert | |
| | Vakuum $< 10^{-4}$ mm Hg; Au einmal geglüht bei 5,8 Amp. (eben dunkelrot). Pumpe abgesperrt; Vakuum nach dem Glühen $10^{-4}$ mm Hg | $Cu_{II}/Au = -0,01$ | $Cu/Mssg. = -0,03$ | $Au/Mssg. = -0,01$ |
| | Vakuum $< 10^{-4}$ mm Hg; Cu einmal geglüht bei 20,0 Amp. Pumpe abgesperrt; Vakuum nach dem Glühen $10^{-3}$ mm Hg | $Cu_{II}/Au = 0,42$ | $Cu/Mssg. = 0,45$ | $Au/Mssg = 0,02.$ |
| | Au 3mal geglüht bei 6,5 Amp. (Gelbglut) | | unverändert | |
| | Cu 3mal geglüht bei 21,0 Amp. (hellrot) | | unverändert | |

Tabelle 2 (Fortsetzung).

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| Metalle | Behandlung der Folien | Kontaktpotentialdifferenzen (Mittelwerte)<br>Volt | Volt | Volt |
| $Cu_{II}$, 0,02 mm stark; Au, 0,01 mm stark | Cu 20 mal geglüht bei 20,9 Amp., Au 10 mal bei 7,0 Amp. (ganze Folie hellstrahlend). Vakuum $10^{-4}$ mm Hg | | unverändert | |
| | Au 15 Min. bei 7,0 Amp. dauernd geglüht. Erwärmung der Zelle eben merklich. Vakuum $10^{-4}$ mm Hg. (Pumpe dauernd wirksam) | $Cu_{II}/Au = 0,43$ | $Cu_{II}$/Mssg. = 0,45 | Au/Mssg. = 0,02 |
| | Bei nochmaligem Glühen Au durchgeschmolzen | | | |
| | Vakuum $10^{-4}$ mm Hg | | Cu/Mssg. = 0,43 | |
| | Bei weiterem Glühen Cu durchgeschmolzen | | | |
| $Pt_I$, 0,01 mm stark, $Pt_{II}$, 0,01 mm stark. | Beide Folien frisch eingesetzt. Atmosphärendruck | $Pt_I/Pt_{II} = 0,07$ | $Pt_I$/Mssg. = − 0,27 | $Pt_{II}$/Mssg. = − 0,32 |
| | Vakuum < $10^{-4}$ mm Hg | $Pt_I/Pt_{II} = 0,06$ | $Pt_I$/Mssg. = − 0,26 | $Pt_{II}$/Mssg. = − 0,31 |
| | $Pt_I$ einmal geglüht bei 4,0 Amp. (Rotglut). Pumpe abgesperrt. Vakuum nach dem Glühen $10^{-4}$ mm Hg | $Pt_I/Pt_{II} = 0,05$ | $Pt_I$/Mssg. = − 0,23 | $Pt_{II}$/Mssg. = − 0,30 |
| | Vakuum $10^{-4}$ mm Hg. $Pt_{II}$ einmal geglüht bei 4,0 Amp. | $Pt_I/Pt_{II} = 0,00$ | $Pt_I$/Mssg. = − 0,23 | $Pt_{II}$/Mssg. = − 0,24 |
| | $Pt_I$ u. $Pt_{II}$ abwechselnd geglüht, je 10 mal bei 4,7 Amp. Pumpe dauernd wirksam. Vakuum $10^{-4}$ mm Hg | $Pt_I/Pt_{II} = 0,00$ | $Pt_I$/Mssg. = − 0,23 | $Pt_{II}$/Mssg. = − 0,23 |
| | Beide Folien je 20 mal bei 5,9 Amp. geglüht | | unverändert | |
| | Beide Folien 10 Min. dauernd geglüht bei 6,1 Amp. (Weißglut). Zelle kaum merklich erwärmt | | unverändert | |

Kontaktpotentialdifferenzen unter Umrechnung auf Messing als Nullwert beigefügt. Sie beziehen sich auf Metalle in frisch gereinigtem Zustand (mit Tripel geputzt). Für Al, das **Pellat** nicht untersucht hat, sei bemerkt, daß W. **Hallwachs**[1]) angibt: Al/Cu = 0,95, während die obigen Versuche

$$\left.\begin{aligned} Al_I/Cu &= 0{,}16 \\ Al_{II}/Cu &= 0{,}29 \end{aligned}\right\} \text{vor dem Glühen}$$

und

$$\left.\begin{aligned} Al_I/Cu &= 0{,}95 \\ Al_{II}/Cu &= 0{,}92 \end{aligned}\right\} \text{nach dem Glühen}$$

des Al ergeben haben.

Tabelle 8.

| 1 | | Metall | $Pt_{II}$ | $Pt_I$ | Au | $Cu_I$ | $Cu_{II}$ | Messg. | $Al_I$ | Ni | $Al_{II}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | KPD nach Pellat | | − 0,32 | | −0,33 | − 0,15 | | 0 | — | +0,09 | — | KPD gegen Messing in Volt |
| 3 | Ungeglüht | Frisch eingesetzt, Atmosphärendruck | −0,32 | −0,27 | −0,23 | −0,04 | −0,04 | 0 | +0,13 | +0,16 | +0,25 | |
| 4 | | Vakuum | −0,31 | −0,26 | −0,22 | −0,04 | −0,04 | 0 | +0,15 | +0,18 | +0,25 | |
| 5 | Höchstwert nach d. Glühen | | −0,23 | −0,23 | +0,02 | +0,44 | +0,45 | 0 | +0,92 | +0,47 | +0,87 | |

Die Stellung der geglühten Metalle in der Spannungsreihe ist bis auf $Al_I$ dieselbe geblieben wie vor dem Glühen, die Potentialunterschiede von Metall zu Metall freilich sind verändert; außerdem ist die ganze Reihe nach positiven Potentialen zu verschoben. Eine Wirkung des Evakuierens ist, außer bei Cu und $Al_{II}$, vorhanden, doch ist sie gering. Erklärlich wird sie dadurch, daß die Folien vor dem Ein-

---

1) W. **Hallwachs**, „Die Lichtelektrizität". Marx' Handb. d. Radiologie. S. 395. Leipzig 1916.

bringen in die Zelle in Äther und zuletzt in Alkohol gebadet worden waren. Die letzten Spuren des Alkohols dürften erst beim Auspumpen verschwunden sein. Eine Abhängigkeit von der Dauer des niedrigen Drucks konnte in keinem Falle festgestellt werden. Zutritt von Luft erniedrigt die Kontaktpotentialdifferenz wieder, z. B. bei Cu. Auch nach dem Glühen zeigte sich ohne Luftzutritt von außen ein z. T. erhebliches Negativerwerden der Metalle, offenbar dadurch, daß Gase oder Dämpfe, die vom anderen Metall beim Glühen ausgetrieben worden waren, einen Belag bildeten. Andeutungen einer solchen Rückbildung einer Fremdschicht finden sich auch während der einzelnen Meßreihen, indem die letzten Bestimmungen niedrigere Werte ergaben als die ersten.

Das Glühen übte die gleiche Wirkung aus, die im allgemeinen bei mechanischen Reinigungsprozessen eintritt, die Metalle wurden elektropositiver. Fast der ganze Einfluß des Glühens kam beim ersten Male zur Geltung, während die Fortsetzung und Steigerung nichts mehr oder nur noch wenig ausmachte. Beim Aluminium, von dem manche Folien überhaupt nicht geglüht werden konnten, ohne daß sie durchschmolzen, kann ein Urteil über die durch Glühen erreichbare Variation des Kontaktpotentials nicht abgegeben werden; es scheint nicht ausgeschlossen, daß sich noch höhere Werte werden erzielen lassen, wenn es gelingt, Folien etwas stärker oder doch länger zu glühen, ohne daß sie schmelzen. Um die Veränderung des Kontaktpotentials mit dem Glühen in mehreren Stufen erkennbar zu machen, hätte man daran denken können, die Dauer des ersten Glühens kürzer zu bemessen. Doch war gerade beim ersten Glühen, wo die für dunkle Rotglut erforderliche Stromstärke noch unbekannt war, langsames Erhöhen des Glühstroms unter gleichzeitiger Beobachtung des Beginns der sichtbaren Glut geboten. So stellen die insgesamt 15 Sek., während deren Strom durch das Metall floß, fast schon ein Minimum dar.

Das für die Lösung der gestellten Aufgabe, einer Kenntnis des Ausbildungsmechanismus der Kontaktpotentiale näher zu kommen, wichtigste Ergebnis der Versuche besteht darin, daß auch zwischen zwei stark geglühten Metallen, d. h. zwischen Metallen mit sehr reiner Oberfläche, noch eine Kontaktpotentialdifferenz vorhanden ist.

Sowohl kontaktelektrische Untersuchungen¹) wie auch Messungen anderer Art²) haben gezeigt, daß sich, wenn keine besondere Reinigung im Vakuum vorgenommen worden ist, an jedem Metall eine Wasserhaut³) befindet. Auch beim lichtelektrischen Vorgang spielt diese Oberflächenbeladung eine wesentliche Rolle. Die Möglichkeit der Beseitigung des Belags durch Glühen scheint durch lichtelektrische Versuche⁴) sichergestellt. So ist auch im vorliegenden Falle anzunehmen, daß schon durch die ersten Glühungen bei mäßiger Stromstärke die den Folien anhaftende Schicht zum Verdampfen gebracht wurde. Nach der chemischen Theorie der Kontaktpotentiale ist nun die Voltaspannung durch diesen Belag bedingt. Zwischen Metall und Wasserhaut bildet sich nach dieser Auffassung genau so eine Potentialdifferenz aus, wie wenn das Metall in reines Wasser tauchte. So läßt sich das Kontaktpotential eines Metalles geradezu mit seiner Lösungstension identifizieren. Wird nun das Lösungsmittel beseitigt, so kann auch keine Potentialdifferenz mehr bestehen, sonach müßte die Voltaspannung bei belagfreien Metallen Null sein. Die obigen Messungen zeigen jedoch, daß auch dann noch eine Kontaktpotentialdifferenz vorhanden ist. Hieraus würde folgen, daß die chemische Theorie, insoweit sie die ausschließliche Abhängigkeit der Kontaktpotentialdifferenz von der Fremdschicht an der Oberfläche der Metalle lehrt, nicht ausreichend ist.

In der Literatur liegen allerdings Angaben vor, nach denen der Voltaeffekt durch geeignete Behandlung der Oberfläche zum Verschwinden gebracht werden konnte. J. Brown⁵) fand bei Zn/Cu die Kontaktpotentialdifferenz durch Kochen in Öl von 145° auf wenige Promille ihres Anfangswerts herabgesetzt. H. Greinacher⁶) erzielte auch bei anderen Metallen durch Erhitzen auf 180° und Trocknen mit Phosphorpentoxyd in luftverdünntem Raume dasselbe Ergebnis. Im Gegen-

---

1) Vgl. F. Krüger, Zeitschr. f. Elektrochemie 1916. Nr. 19/20.
2) Vgl. z. B. H. Rohmann, Phys. Zeitschr. 21. S. 417—423. 1920.
3) Vgl. auch W. Gaede, Ann. d. Phys. 14. S. 641—676. 1904.
4) Vgl. W. Hallwachs, a. a. O. Phys. Zeitschr. 21. S. 561. 1920.
5) J. Brown, Phil. Mag. [6] 5. S. 591—594. 1903.
6) H. Greinacher, a. a. O.

satz zu diesen Versuchen zeigten Messungen Peruccas[1]), daß trotz äußerster Reinigung und bester Gasleere noch Kontaktpotentialdifferenzen bestehen bleiben können. Die frischen Oberflächen waren hierbei durch Verdampfung gewonnen, gemessen wurde gegen gleichfalls reinstes Quecksilber. Es ergab sich bei einem Vakuum von $< 10^{-6}$ mm Hg in sauerstoff-, wasserstoff- und kohlensäurefreier Atmosphäre immer noch eine Kontaktpotentialdifferenz, die z. B. bei Sb/Hg 0,26 Volt betrug.

Im Einklang mit den Ergebnissen Peruccas stehen die oben mitgeteilten Versuchswerte. Der Vorteil der Prüfanordnung zeigt sich auch hier wieder deutlich, indem durch sie nicht nur die Änderung des Betrages der Kontaktpotentialdifferenz zwischen zwei Metallen, sondern auch die z. T. weit größere Verschiebung innerhalb der Spannungsreihe gegenüber den nicht geglühten Folien bestimmt werden konnte. Nach diesen Versuchen ist also nicht die gesamte kontaktelektromotorische Kraft durch die Berührung Metall/Belag und besonders Metall/Wasserhaut bedingt, doch wird man annehmen können, daß der Unterschied des Kontaktpotentials vor und nach der Reinigung durch das Glühen, wie es bei den oben wiedergegebenen Versuchen durchgeführt wurde, chemischen Wirkungen zuzuschreiben ist. Dieser Teil des Kontaktpotentials kann in seiner Abhängigkeit von der Beschaffenheit der Metalle und des Belags, sowie in seinem zeitlichen Verlauf nach den Gesetzen der elektrolytischen Lösungstension[2]) erklärt werden.

Für die Deutung der nach Beseitigung der Oberflächenschicht noch verbleibenden Kontaktpotentialdifferenz zwischen belagfreien Metallen scheint es zweckmäßig, die beiden großen Erscheinungskomplexe der lichtelektrischen und der glühelektrischen Elektronenemission mit heranzuziehen, bei denen der vielfach mit dem Kontaktpotential identifizierte Begriff der Austrittsarbeit eine große Rolle spielt. Während bei der lichtelektrischen und thermischen Elektronenemission ein erheblicher Einfluß der okkludierten Gase festgestellt werden konnte, indem man diese durch systematisches Glühen[3]) ganz

---

1) **E. Perucca**, Compt. rend. **173**. S. 551—554. 1921.

2) Vgl. **Krüger**, a. a. O.

3) **R. Suhrmann**, Ann. d. Phys. [4] **67**. S. 43—68. 1922 und Zeitschr. f. Physik **13**. S. 17—34. 1923.

oder doch weitgehend austrieb, erwies sich nach den obigen Versuchen das Kontaktpotential als von den okkludierten Gasen unabhängig. Was das unterschiedliche Verhalten entgaster Metalle in berührungselektrischer, lichtelektrischer und glühelektrischer Hinsicht betrifft, so wies bezüglich des Parallelismus zwischen lichtelektrischer Grenzwellenlänge und Kontaktdifferenz bereits W. Hallwachs[1]) darauf hin, daß vielleicht nur ein dritter Faktor beiden Erscheinungen gemeinsam ist. Als solcher dritter Faktor bieten sich die elektrischen Felder an der Oberfläche des reinen Metalls dar. Unter der Annahme derartiger Felder konnte z. B. W. Schottky[2]) verschiedenartige Fälle von Elektronenemission erklären und — wenn auch z. T. nur der Größenordnung nach — rechnerisch verfolgen. Der — soweit die oben beschriebenen Versuche zu schließen gestatten — auch nach Reinigung der Oberflächen zweier Metalle noch verbleibende Teil der Kontaktpotentaldifferenz würde hiernach einfach als durch die Differenz der an den reinen Oberflächen der beiden Metalle bestehenden Felder bedingt anzusehen sein.

Für die Festigung der Anschauungen wären z. B. Versuche über das lichtelektrische, kontaktelektrische und glühelektrische Verhalten von in gleichen Zellen zu gleicher Zeit in gleicher Weise behandelten Metallen wünschenswert. Aber auch schon die Fortsetzung der oben beschriebenen Versuche mit weiteren Metallen, vielleicht auch mit Legierungen, sowie die Untersuchung des Einflusses bestimmter Gase würden gestatten, die angedeuteten Vorstellungen über die Kontaktpotentiale auf breitere Grundlage zu stellen.

## § 8. Zusammenfassung.

1. Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, die eine Bestimmung der Kontaktpotentialdifferenzen zwischen im Vakuum geglühten Metallen gestattet. Die Metalle können einzeln oder gleichzeitig beliebiger Glühung unterworfen werden; durch besondere Schaltung ist die Glühstromzuführung von der Meßleitung getrennt. Die Anbringung einer Prüfvorrichtung im gleichen Entladungsraume ermöglicht die Sicherstellung der Ergebnisse und erlaubt, die gefundenen Werte durch

---

[1]) W. Hallwachs, „Die Lichtelektrizität" a. a. O.

[2]) W. Schottky, Zeitschr. f. Physik 14. S. 63—106. 1923.

Beziehung auf eine ungeglüht bleibende Normale untereinander zu vergleichen.

2. Zur Untersuchung gelangen Al, Cu, Ni, Au, Pt; als Prüffolie dient Messing. Es ergibt sich, daß die Kontaktpotentialdifferenzen durch bloßes Auspumpen der Zelle wenig variiert werden. Hingegen ist die Wirkung auch nur kurzen Glühens erheblich. Sämtliche geprüfte Metalle werden — ähnlich wie bei mechanischer Reinigung — durch das Glühen positiver. Weiteres Glühen gibt einen nur noch wenig veränderten Wert, der auch durch Steigerung des Glühstroms (bis nahe zum Durchschmelzen der Folie) nicht merklich beeinflußt wird. Ebenso erfolgt durch längeres intermittierendes Glühen und durch Dauerglühen keine Änderung mehr. Die Spannungsreihe der geglühten Metalle ist hinsichtlich der Aufeinanderfolge wesentlich dieselbe geblieben wie vor dem Glühen, sie zeigt sich jedoch gegenüber der Normalen nach positiven Potentialen zu verschoben. Auch die Spannungssprünge zwischen zwei benachbarten Metallen sind, z. T. erheblich, geändert. Z. B. betrug die Kontaktpotentialdifferenz

| | Pt/Messing | Au/Messing | Al/Messing |
|---|---|---|---|
| vor dem Glühen . . . . . | – 0,32 Volt | – 0,23 Volt | + 0,29 Volt |
| nach dem Glühen . . . . . | – 0,23 Volt | + 0,02 Volt | + 0,87 Volt |

Da anzunehmen ist, daß die ersten Glühungen den ursprünglich vorhandenen Oberflächenbelag ganz oder doch zu einem beträchtlichen Teile beseitigen, während bei Fortsetzung und Steigerung das Glühens auch die absorbierten Gase angegriffen und wenigstens teilweise ausgetrieben werden, so zeigen die Versuche, daß die Kontaktpotentialdifferenz zwar von der Oberflächenschicht abhängt, aber nicht durch sie allein bedingt ist. Eine Beeinflussung durch die okkludierten Gase ist nicht festgestellt worden.

Auch an dieser Stelle gedenke ich in Dankbarkeit des Hrn. Geheimrats Prof. Dr. W. **Hallwachs**, der die Anregung zu der vorstehenden Arbeit gab und ihr bis zu seinem Tode alle Unterstützung zuteil werden ließ. Ferner ist es mir ein Bedürfnis, Hrn. Prof. Dr. H. **Dember** für die stete Förderung der Untersuchung meinen herzlichen Dank auszusprechen.

(Eingegangen 3. Dezember 1923.)

---

## 4. *Über die Reflexion und Brechung elektrischer Wellen am geschichteten Medium;*

### *von K. Försterling.*

Die Rechnungen der nachstehenden Arbeit führten zunächst auf das Problem der Reflexion und Brechung elektromagnetischer Wellen in einem Medium, welches aus einer Reihe planparalellen Schichten von verschiedenem Material besteht. In Fig. 1 seien *1* und *5* homogene Medien, die sich ins Unendliche erstrecken, *3* sei eine beliebige homogene Schicht; die Abschnitte *2* und *4* dagegen mögen noch beliebig viele Schichten enthalten.

Auf die Grenze *1, 2* möge eine ebene Welle aufallen. Alle Amplituden aller Wellen in allen Schichten sind dann proportional der einfallenden Amplitude, wie sich aus der Linearität der Maxwellschen Gleichungen und Grenzbedingungen ohne weiteres ergibt. Wir setzen nun voraus, daß alle Medien isotrop und nicht optisch aktiv sind. Dann treten die Komponenten ‖ und ⊥ zur Einfallebene gesondert in den Hauptgleichungen und Grenzbedingungen auf und können jede für sich behandelt werden.

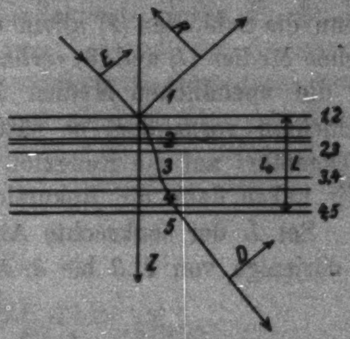


Fig. 1.

Es seien $\omega_h$ und $n_h$ die komplexen Geschwindigkeiten und Brechungsindices, $\alpha_h$, $\beta_h$, $\gamma_h$ die komplexen Richtungkosinus. Wir legen die Einfallsebene in die *XZ*-Ebene ($\beta = 0$) und sehen dann in jeder Schicht zwei Wellen von der Form:

$$\mathfrak{A}_h = A_h e^{i\nu\left(t-\frac{\alpha_h x+\gamma_h z}{\omega_h}\right)}$$

$$\mathfrak{B}_h = B_h e^{i\nu\left(t-\frac{\alpha_h x-\gamma_h z}{\omega_h}\right)},$$

deren erste sich also in der Richtung $+Z$, die zweite $\parallel -Z$ fortpflanzt.

Unsere folgenden Betrachtungen gelten sowohl für die Komponenten $\parallel$ als auch $\perp$ zur Einfallsebene. Die Komponenten $\perp$ zur Einfallsebene rechnen wir positiv $\parallel +y$, diejenige $\parallel$ zur Einfallsebene in der in Fig. 1 angegebenen Weise.

Nach dem Gesagten kann man im ersten homogenen Medium die reflektierte Welle $\mathfrak{B}_1$ durch die einfallende $\mathfrak{A}_1$ darstellen durch:

$$\mathfrak{B}_1 = \mathfrak{A}_1 P$$

und im letzten (fünften) Medium die durchgegangene durch

$$\mathfrak{A}_5 = \mathfrak{A}_1 \varDelta.$$

Wir wollen nun die Faktoren $P$ und $\varDelta$ auf die entsprechenden Koeffizien $\varrho_{13}$ und $\delta_{13}$ bzw. $\varrho_{35}$ und $\delta_{35}$ zurückführen, die die Reflexion und Brechung in derselben Weise regeln würden, wenn die Schichten (*2*) allein eingebettet in die beiden unendlichen Medien (*1*) und (3) vorhanden wären, bzw. die Schichten *4* in die unendlichen Medien *3* und *5*. Wären im Ganzen $n$ Schichten vorhanden, so hätten wir damit das Problem zurückgeführt auf die Reflexion und Brechung an $n/2$ Schichten. Wir haben dann ein Rekursionsverfahren gewonnen.

Sei $L$ der senkrechte Abstand der Grenze *1, 2* bis *4, 5*, $l_0$ derjenige von *2, 3* bis *3, 4* (Fig. 1). Wir kürzen noch ab:

$$e^{i\nu \frac{p_3}{\omega_3} l_0} = \mathfrak{e}_0$$

und erhalten für die Amplituden $[\mathfrak{A}_h]_{hi}$ d. h. im $h^{\text{ten}}$ Medium an der Grenze $h$ gegen $i$:

$$[\mathfrak{A}_5]_{45} = [\mathfrak{A}_3]_{34}\,\delta_{35}\,; \quad \mathfrak{B}_5 = 0,$$

daher:

$$[\mathfrak{B}_3]_{34} = \varrho_{35}\,[\mathfrak{A}_3]_{34}$$

und

$$[\mathfrak{A}_3]_{34} = \mathfrak{e}_0^{-1}\,[\mathfrak{A}_3]_{23}\,; \quad [\mathfrak{B}_3]_{34} = \mathfrak{e}_0^{+1}\,[\mathfrak{B}_3]_{23}\,.$$

Hieraus folgt:

$$[\mathfrak{B}_3]_{23} = \mathfrak{e}_0^{-1}\,\varrho_{35}\,[\mathfrak{A}_3]_{34} = \mathfrak{e}_0^{-2}\,\varrho_{35}\,[\mathfrak{A}_3]_{23}\,.$$

Im homogenen Medium *3* pflanzt sich $\mathfrak{B}_3 \parallel -Z$ fort und trifft auf die Grenze *2, 3*; es gehe dann der Bruchteil $\mathfrak{B}^*$ hindurch, während $\mathfrak{A}_3^*$ reflektiert werden. Dann gilt:

$$[\mathfrak{A}_3^*]_{23} = \varrho_{31}[\mathfrak{B}_3]_{23} = \varrho_{31}\varrho_{35}\mathfrak{e}_0^{-2}[\mathfrak{A}_3]_{23}\,,$$
$$[\mathfrak{B}_1^*]_{12} = \delta_{31}[\mathfrak{B}_3]_{23} = \delta_{31}\varrho_{35}\mathfrak{e}_0^{-2}[\mathfrak{A}_3]_{23}\,,$$

wobei natürlich im allgemeinen $\delta_{hk} \mp \delta_{kh}$, und $r_{hk} \mp r_{kh}$ ist.

Die Welle $[\mathfrak{A}_3 - \mathfrak{A}_3^*]$ ist also die vom ersten Medium in das dritte übergetretene; für sie gilt:

$$[\mathfrak{A}_1 - \mathfrak{A}_3^*]_{23} = \delta_{13}[\mathfrak{A}_1]_{12}$$

und indem man für $\mathfrak{A}_3^*$ seinen Wert einsetzt:

$$[\mathfrak{A}_3]_{23} = \frac{\delta_{13}}{1 - \varrho_{31}\varrho_{35}\mathfrak{e}_0^{-2}}[\mathfrak{A}_1]_{12}$$

und somit für $\mathfrak{A}_5$:

$$[\mathfrak{A}_5]_{45} = \mathfrak{e}_0^{-1}\frac{\delta_{13}\delta_{35}}{1 - \varrho_{31}\varrho_{35}\mathfrak{e}_0^{-2}}[\mathfrak{A}_1]_{12}\,.$$

Damit haben wir den Faktor $\varDelta$ durch die $\varrho$ und $\delta$ in der Tat ausgedrückt.

Wir suchen nunmehr die reflektierte Welle $\mathfrak{B}_1$ zu berechnen. Diese setzt sich aus zwei Bestandteilen zusammen. Erstens der an den Schichten *2* reflektierten Amplitude, deren Größe sich zu $\varrho_{13}[\mathfrak{A}_1]_{12}$ ergibt, und zweitens dem Anteil, der von der Schicht *3* aus die Schicht *2* in der Richtung $-Z$ durchsetzt und den wir mit $\mathfrak{B}_1^*$ bezeichnet hatten. Wir haben aber:

$$\begin{aligned}[\mathfrak{B}_1]_{12} &= \varrho_{13}[\mathfrak{A}_1]_{12} + [\mathfrak{B}_1^*]_{12}\\ &= \frac{\varrho_{13} + \varrho_{35}\mathfrak{e}^{-2}(\delta_{13}\delta_{31} - \varrho_{13}\varrho_{31})}{1 - \varrho_{31}\varrho_{35}\mathfrak{e}_0^{-2}}[\mathfrak{A}_1]_{12}\,.\end{aligned}$$

Damit ist auch der Faktor $P$ gefunden. Den für $\varDelta$ berechneten Wert kann man noch etwas anders schreiben, indem man die Amplituden auf beiden Seiten auf dieselbe Grenze bezieht. Da

$$\mathfrak{A}_1 = A_1 e^{i\nu\left(t - \frac{\alpha_1 x + \gamma_1 z}{\omega_1}\right)}$$

so gilt:

$$[\mathfrak{A}_1]_{45} = [\mathfrak{A}_1]_{12}e^{-i\nu\frac{\gamma_1}{\omega_1}L}$$

und wir haben:

$$[\mathfrak{A}_5]_{45} = [\mathfrak{A}_1]_{45}e^{+i\nu\frac{\gamma_1}{\omega_1}L}\mathfrak{e}_0^{-1}\frac{\delta_{13}\delta_{35}}{1 - \varrho_{31}\varrho_{35}\mathfrak{e}_0^{-2}}\,.$$

Wir wollen zunächst unsere Schlußformeln in der Weise verifizieren, daß wir die bekannten Reflexionsformeln für den

Fall einer ebenen Platte aus den Fresnelschen Reflexions- und Brechungskoeffizienten an einer Grenzebene zweier homogener Medien aufbauen. An einer solchen gilt:

$$\mathfrak{A}_2 = \mathfrak{d}_{12}\mathfrak{A}_1 \text{ und } \mathfrak{B}_1 = \mathfrak{r}_{12}\mathfrak{A}_1,$$

wobei z. B. für die elektrische Komponente ∥ der Einfallsebene gilt:

$$\mathfrak{r}_{12} = \frac{\mathfrak{n}_2\gamma_1 - \mathfrak{n}_1\gamma_2}{\mathfrak{n}_2\gamma_1 + \mathfrak{n}_1\gamma_2}; \qquad \mathfrak{r}_{21} = -\mathfrak{r}_{12},$$

$$\mathfrak{d}_{12} = \frac{2\gamma_1\mathfrak{n}_1}{\mathfrak{n}_2\gamma_1 + \gamma_2\mathfrak{n}_1}; \qquad \mathfrak{d}_{21} = \frac{2\gamma_2\mathfrak{n}_2}{\mathfrak{n}_2\gamma_1 + \mathfrak{n}_1\gamma_2}.$$

Hieraus folgt:

$$\mathfrak{d}_{12}\mathfrak{d}_{21} - \mathfrak{r}_{12}\mathfrak{r}_{21} = 1.$$

Führt man diese Werte in die Schlußformeln $[\mathfrak{B}_1]_{12}$ und $[\mathfrak{A}_5]_{45}$ an Stelle der $\delta$ und $\varrho$ ein, so erhält man gerade die Formeln für die Reflexion und Brechung an einer ebenen homogenen Schicht zwischen zwei unendlich ausgedehnten Medien.

Indem man so weitergeht, kann man die entsprechenden Gesetze für eine Platte aus einer Reihe homogener Schichten erhalten. Wir wollen aber hier auch den umgekehrten Fall von 5 Medien betrachten, wenn die Schicht *3* verschwindend kleine Dicke $l_0$ hat, so daß:

$$e^{2i\nu\frac{\gamma_3}{\omega_3}l_0} = \mathfrak{e}_0{}^2 = 1.$$

Der Einfachheit halber wollen wir annehmen, daß die Medien (*1*), (*3*) und (*5*) einerseits, die Medien (*2*) und (*4*) andrerseits die gleichen optischen Konstanten haben; also

$$\omega_1 = \omega_3 = \omega_5 \text{ und } \omega_2 = \omega_4.$$

Ferner sei die Dicke der Schichten (*2*) und (*4*) dieselbe $= l$. Es gilt dann:

$$\varrho_{13} = \varrho_{31} = \varrho_{35} = \varrho_{53} = \varrho; \quad \delta_{13} = \delta_{31} = \delta_{35} = \delta_{53} = \delta.$$

Wir haben dann zunächst:

$$[\mathfrak{B}_1]_{12} = \frac{\varrho\left(1 + \mathfrak{e}_0{}^{-2}\{\delta^2 - \varrho^2\}\right)}{1 - \varrho^2\mathfrak{e}_0{}^{-2}}[\mathfrak{A}_1]_{12},$$

$$[\mathfrak{A}_5]_{45} = e^{+i\nu\frac{\gamma_1}{\omega_1}L}\frac{\delta^2}{1 - \varrho^2\mathfrak{e}_0{}^{-2}}[\mathfrak{A}_1]_{45}.$$

Hierin sind $\varrho$ und $\delta$ die Koeffizienten beim Durchgang der Wellen durch eine einfache homogene Schicht, die in ein unendliches Medium eingebettet ist; also:

$$\varrho = \frac{\mathfrak{r}(1-\mathfrak{e}^{-2})}{1-\mathfrak{r}^2\mathfrak{e}^{-2}}; \qquad \delta = \mathfrak{e}^{-1}\,\frac{\mathfrak{b}_{12}\,\mathfrak{b}_{21}}{1-\mathfrak{r}^2\mathfrak{e}^{-2}}.$$

Dabei sind $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{b}$ wie oben die gewöhnlichen Fresnelschen Reflexions- und Brechungskoeffizienten, und $\mathfrak{e}$ ist eine Abkürzung:

$$\mathfrak{e} = e^{i\nu\frac{\gamma_2}{\omega_2}l}.$$

Da sich leicht die Relationen:

$$\frac{1}{1-\varrho^2} = \frac{(1-\mathfrak{r}^2\mathfrak{e}^{-2})^2}{(1-\mathfrak{r}^2)(1-\mathfrak{r}^2\mathfrak{e}^{-4})},$$

$$\varrho(1+\delta^2-\varrho^2) = \mathfrak{r}(1-\mathfrak{e}^{-4})\,\frac{1-\mathfrak{r}^2}{1-\mathfrak{r}^2\mathfrak{e}^{-2}},$$

$$\mathfrak{b}_{12}\,\mathfrak{b}_{21} = 1-\mathfrak{r}^2$$

finden, so sind:

$$[\mathfrak{B}_1]_{12} = \frac{\mathfrak{r}(1-\mathfrak{e}^{-4})}{1-\mathfrak{r}^2\mathfrak{e}^{-4}}[\mathfrak{A}_1]_{12};$$

$$[\mathfrak{A}_5]_{45} = e^{i\nu\frac{\gamma_1}{\omega^1}L}\,\mathfrak{e}^{-2}\,\frac{\mathfrak{b}_{12}\,\mathfrak{b}_{21}}{1-\mathfrak{r}^2\mathfrak{e}^{-4}}[\mathfrak{A}_1]_{45}.$$

Dies sind in der Tat die Formeln für die Reflexion und Brechung an einer einzigen Schicht von der Dicke $2l$, welche in ein unendliches Medium eingebettet ist.

Jena, 30. November 1923.

(Eingegangen 30. November 1923.)

## 5. *Hautwirkung in Röhren;*
## *von K. Försterling.*

In einer kürzlich erschienenen Arbeit hatte ich näherungsweise den Hochfrequenzwiderstand eines Drahtes, der mit einem leitenden Mantel versehen ist, behandelt. In derselben Weise läßt sich auch der Fall eines Metallrohres, dessen Inneres von einem beliebigen Dielektrikum ausgefüllt ist, erledigen. Da der Skinneffekt eines solchen Rohres eine enge Verwandtschaft mit dem Verhalten eines verkupferten Eisendrahtes zeigt, welches in der erwähnten Arbeit diskutiert war, so möchte ich im folgenden kurz auf diesen Gegenstand eingehen.

Wir müssen uns auch hier auf den speziellen Fall beschränken, daß die Dicke des Metalls $l$ immer klein neben dem Radius $\bar{r}$ des Rohres und letzteres hinreichend groß ist. Seien $\nu$ und $\tau$ Frequenz und Periode des Wechselstroms, $\sigma$ Leitfähigkeit (im elektrostatischen Maß), $\mu$ Magnetisierungskonstante des Metalls und werde die Abkürzung

$$\bar{x} = \bar{r}\frac{\nu}{c}(1-i)\sqrt{\sigma\tau\mu}$$

eingeführt, so müssen die Besselschen Funktionen $J(\bar{x})$ und $K(\bar{x})$ bereits durch ihre asymptotischen Werte ersetzbar sein.

Für die Praxis kommt in erster Linie der Fall in Frage, daß $\bar{r}/\lambda$ eine sehr kleine Zahl ist. Wir wollen diese Voraussetzung einführen, und annehmen, daß die Phasenverzögerung, welche bei dem (schrägen) Durchlaufen der Zylinderhöhlung eintritt, zu vernachlässigen ist. (Genauer gesprochen, es muß

$$J\left(\frac{2\pi\bar{r}}{\lambda_0}\sqrt{\frac{\lambda_0-\lambda}{2\lambda_0}}\right)\ ^{1)},$$

wenn $\lambda$ die Wellenlänge der Drahtwelle, $\lambda_0$ die Wellenlänge einer freien homogenen Welle gleicher Frequenz ist, mit Eins vertauscht werden können.)

---

1) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 67. S. 273. 1899.

Als weitere vereinfachende Annahme führen wir ein, daß der Verschiebungsstrom ‖ zur Zylinderachse in dem Innern des Zylinders und im Metall gegen den Leitungsstrom zu vernachlässigen ist. Um einen Überblick über die Zulässigkeit dieser Annahme zu gewinnen', betrachten wir für den Augenblick den ungünstigen Fall einer so geringen Metalldicke, daß die Absorption der elektrischen Wellen in ihr vernachlässigt werden kann. Sei $q_1$ der Querschnitt des Metalls, $q_2$ der Querschnitt des Rohres, so ist der Verschiebungsstrom: $\frac{\nu}{c} q_2 \mathfrak{E}_z$, der Leitungsstrom $4\pi \frac{\sigma}{c} q_1 \mathfrak{E}_z$. Es muß also:

$$\frac{\nu q_2}{4\pi\sigma q_1} = \frac{q_2}{2\sigma\tau q_1} \text{ klein, z. B. } 10^{-3} \text{ sein.}$$

Setzen wir für Kupfer rund: $2\sigma = 10^{16}$, $\tau = 10^{-9}$, also $2\sigma_2 = 10^9$, so haben wir:

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{\bar{r}}{2l} = 10^{-3} \, 2\sigma\tau = 10^6.$$

Unsere Näherung gilt also auch für sehr dünnwandige Röhren.

In dieser Annäherung folgt:

$$\oint_a \mathfrak{H}_\varphi \, ds = 4\pi J; \qquad \oint_i \mathfrak{H}_\varphi \, ds = 0,$$

wobei das erste Integral längs eines geschlossenen Kreises auf der äußeren Begrenzung des Metallmantels, das zweite auf einem solchen auf der inneren Begrenzung zu nehmen ist. Der Energiestrom, der in die Innenfläche des Metallmantels eintritt, ist demnach für die Längeneinheit:

$$\oint \mathfrak{S}_n \, df = \oint_i \mathfrak{E}_z \mathfrak{H}_\varphi \, ds = \mathfrak{E}_z \oint_i \mathfrak{H}_\varphi \, ds = 0.$$

Es tritt also lediglich durch die Außenfläche in das Metall Energie hinein, genau wie bei einem metallischen Draht. Wir kommen also auf die allgemeinen Formeln (14) der früheren Arbeit zurück. Ist die Neigung der elektrischen Kraftlinien durch den komplexen Richtungskosinus $\gamma = \gamma' + i\gamma''$ gegeben, und sind $\mu_1$ und $\varepsilon_1$ die Konstanten des Außenraumes, so ergibt sich wieder für den Widerstand $R$:

$$R = \frac{2\gamma_1'}{\bar{r} c} \frac{\mu_1}{\sqrt{\varepsilon_1}}.$$

Wie dort, haben wir zur Bestimmung von $\gamma$ die Bedingung, daß vom Draht keine Wellen ins Unendliche wegeilen dürfen. Diese Überlegungen führen wir wieder für das ebene Problem durch und übertragen die Resultate, wie dort gezeigt, mit guter Annäherung auf unseren zylindrischen Leiter. Wir haben es zunächst mit 5 Medien zu tun (vgl. Fig. 1). Die Medien *2* und *4* sind die Rohrwände von der Dicke $l$; die elektrischen und magnetischen Konstanten der Medien *1* und *5* sind ebenfalls die gleichen, da diese ja zusammen den Außenraum des Zylinders bilden. Sowohl im esten wie im fünften Medium fallen Wellen auf den Zylinder bzw. die Platte und durchdringen ihn.

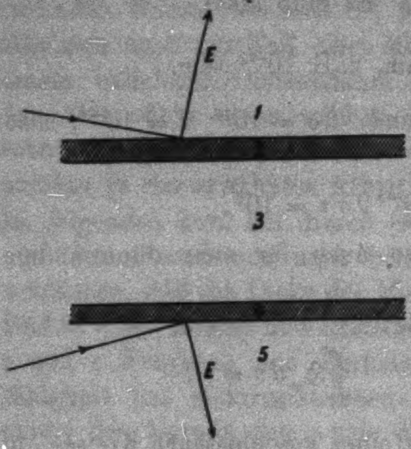


Fig. 1.

Unsere speziellen Annahmen bringen nun sogleich eine wesentliche Vereinfachung mit sich. Nähert man nämlich 2 homogene Platten einander, so verschwindet der Einfluß der dazwischen liegenden Schicht auf die Fortpflanzung der Wellen, sobald ihr Abstand klein gegen die Wellenlänge wird. Von dieser Überlegung, die in der vorstehenden Arbeit mathematisch begründet wurde, machen wir nunmehr Gebrauch, da wir ja angenommen haben, daß $\bar{r}/\lambda$ sehr klein ist. Der Einfluß des Medium *3* verschwindet dann vollständig auf die Fortpflanzung der Wellen, so daß wir es nun mit der Reflexion und Brechung an einer ebenen Platte von der Dicke $2l$ in einem unendlichen dielektrischen Medium zu tun haben. Von der Dielektrizitätskonstante des Mediums, welches den Hohlraum des Zylinders erfüllt, ist der Hochfrequenzwiderstand also unabhängig. Wir rechnen im folgenden so, als ob $\varepsilon$ im dritten Medium denselben Wert hätte, wie im ersten und fünften.

Wir nehmen an, daß die elektrische Kraft in der Ebene, welche die Zylinderachse enthält, schwingt, d. h. bei dem ebenen Problem in der Einfallsebene. Für diese Komponente treten bei einem einfachen Durchgang durch die Grenze von *1* nach *2* die folgenden Fresnelschen Koeffizienten auf:

$$\mathfrak{r} = \frac{\mathfrak{n}_2' \gamma_1 - \mathfrak{n}_1' \gamma_2}{\mathfrak{n}_2' \gamma_1 + \mathfrak{n}_1' \gamma_2}; \qquad \mathfrak{d} = \frac{2 \gamma_1 \mathfrak{n}_1'}{\mathfrak{n}_2' \gamma_1 + \mathfrak{n}_1' \gamma_2}$$

und von *2* nach *1*:

$$\mathfrak{r}' = -\mathfrak{r}, \qquad \mathfrak{d}' = \frac{2 \gamma_2 \mathfrak{n}_2'}{\mathfrak{n}_2' \gamma_1 + \mathfrak{n}_1' \gamma_2}.$$

Hierin sind $\mathfrak{n}_h$ die Brechungsindizes, $\mathfrak{n}_h' = \frac{\mathfrak{n}_h}{\mu_h}$ und $\gamma_h$ der komplexe Richtungskosinus des (komplexen) Einfallswinkels. $\gamma_2$ kann hierbei Eins gesetzt werden.

Setzen wir ferner:

$$4\pi \sqrt{\sigma \tau \mu}\, \frac{l}{\lambda} = \eta.$$

$$e^{2 i \nu \frac{\gamma_2}{\omega_2} l} = e^{+(1+i)\eta} = \mathfrak{e}^{+1},$$

$$\varrho = \frac{\mathfrak{r}(1 - \mathfrak{e}^{-2})}{1 - \mathfrak{r}^2 \mathfrak{e}^{-2}},$$

$$\delta = \frac{\mathfrak{e}^{-1}\, \mathfrak{d}\, \mathfrak{d}'}{1 - \mathfrak{r}^2 \mathfrak{e}^{-2}},$$

so findet sich die an der Platte reflektierte Amplitude *R* und die durchgegangene *D* aus der einfallenden *E*, da $e^{i \nu \frac{\gamma_1}{\omega_1} 2 \bar{r}} - 1$:

$$R = \varrho E; \quad D = \delta E.$$

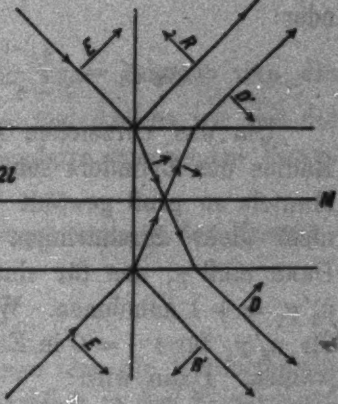


Fig. 2.

Dem Fall der Fortleitung der Wellen durch den Hohlzylinder entspricht es, daß auf beiden Seiten der Platten Wellen auffallen und zwar ist der Vorgang zur Mitte der Platte zu jeder Zeit symmetrisch. Da die Anwendung der Fresnelschen Reflexions- und Brechungskoeffizienten $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{d}$ in der hier hingeschriebenen Form voraussetzt, daß die Amplituden positiv gerechnet werden, so wie es Fig. 1 zeigt, so haben die Schwingungen in zwei symmetrischen Punkten der Platte zu jeder Zeit dieselbe Phase.

Die auf einer Seite der Platte von der Platte wegeilende Welle setzt sich also zusammen aus der an der Platte reflektierten und der von der anderen Seite her durchgegangenen

Welle. Aus Fig. 1 ergibt sich die resultierende Amplitude derselben zu:

$$(\varrho - \delta)E.$$

Damit diese Welle nicht auftritt, muß sein:

$$\varrho - \delta = 0 \text{ oder: } \mathfrak{r}(1 - \mathfrak{e}^{-2}) - \mathfrak{e}^{-1}\mathfrak{b}\,\mathfrak{b}' = 0.$$

Wir wollen annehmen, daß das Rohr sich im leeren Raum befindet ($\varepsilon_1 = \mu_1 = 1$). Da nun $\mathfrak{n}_2'$ eine sehr große Zahl neben 1 ist, so kann man wieder 1 neben $\mathfrak{n}_2'^2$ vernachlässigen und $\gamma_2$ durch 1 ersetzen. Dann wird unsere Bedingung einfach:

$$\mathfrak{n}_2'^2\gamma_1 - 1 - \frac{\mathfrak{e}^{-1}}{1 - \mathfrak{e}^{-2}}\,4\gamma_1\,\mathfrak{n}_2' = 0$$

oder:

$$\mathfrak{n}_2'\gamma_1 = \frac{2\mathfrak{e}^{-1}}{1 - \mathfrak{e}^{-2}} \pm \sqrt{1 + 4\frac{\mathfrak{e}^{-2}}{(1 - \mathfrak{e}^{-2})^2}}.$$

Um das Vorzeichen zu bestimmen, denken wir uns den Radius des Zylinders sehr groß, so daß auch die Dicke des Mantels so groß gewählt werden kann, daß die Wellen ihn nicht mehr durchdringen (vgl. S. 35 der früheren Arbeit). Dann muß $\gamma_1$ den für einen massiven Draht gefundenen Wert $\mathfrak{n}_2'\gamma_1 = +1$ annehmen. Wir haben also, damit unser Ausdruck für $\mathfrak{n}_2'\gamma_1$ für $\mathfrak{e}^{-1} = 0$ in Eins übergeht, das positive Zeichen zu wählen. Dann wird:

$$\mathfrak{n}_2'\gamma_1 = \frac{1 + \mathfrak{e}^{-1}}{1 - \mathfrak{e}^{-1}} = \frac{\mathfrak{Sin}\,\eta - i\sin\eta}{\mathfrak{Cos}\,\eta - \cos\eta} = \frac{\mathfrak{Sin}\,\eta - \sin i\,\eta}{\mathfrak{Cos}\,\eta - \cos\eta}.$$

Indem wir für $\mathfrak{n}_2'$ seinen Wert $(1 - i)\sqrt{\frac{\sigma_2\tau}{\mathfrak{n}_2}}$ einsetzen, erhalten wir:

$$2\gamma_1' = \sqrt{\frac{\mathfrak{n}_2}{\sigma_2\tau}}\,\frac{\mathfrak{Sin}\,\eta + \sin\eta}{\mathfrak{Cos}\,\eta - \cos\eta}$$

und haben somit den Wechselstromwiderstand $R = \frac{2\gamma'}{\bar{r}\,c}$ bestimmt:

$$R = \frac{1}{\bar{r}\,c}\sqrt{\frac{\mu_2}{\sigma_2\tau}}\,\frac{\mathfrak{Sin}\,\eta + \sin\eta}{\mathfrak{Cos}\,\eta - \cos\eta}.$$

Die letzte Formel ist dann identisch mit dem Ausdruck 30 der früheren Arbeit, welche näherungsweise den Hochfrequenzwiderstand eines verkupferten Eisendrahtes darstellt. Diese Übereinstimmung ist keine zufällige.

Wie nämlich aus Fig. 2 folgt, kann man die von unten nach oben durchgetretenen Strahlen durch eine vollständige Reflexion an der Ebene *M* ersetzt denken, und zwar müßte bei dieser Reflexion eine Phasenänderung von einer halben Wellenlänge auftreten. Der Reflexionskoeffizient wäre also:

$$\bar{\mathfrak{r}} = -1 .$$

Denken wir uns die Reflexion durch einen Metallspiegel verwirklicht, dessen komplexe optische Konstante $\bar{\mathfrak{n}}'$ sei, so würde für eine solche Reflexion, da in unserer Näherung der Einfall senkrecht erfolgt, gelten müssen:

$$\frac{\bar{\mathfrak{n}}' - \mathfrak{n}_2'}{\bar{\mathfrak{n}}' + \mathfrak{n}_2'} = -1 ,$$

d. h. es muß: $\frac{\bar{\mathfrak{n}}'}{\mathfrak{n}_2'}$ eine kleine Größe sein. Besteht nun die zu untersuchende Platte aus Kupfer, und denken wir uns die Reflexion durch einen an die Kupferplatte grenzenden Eisenspiegel verursacht, so wäre:

($\bar{\sigma}, \bar{\mu}$ Leitfähigkeit und Magnetisierungskonstante des Eisens):

$$\frac{\bar{\mathfrak{n}}'}{\mathfrak{n}_2'} = \sqrt{\frac{\sigma_E}{\sigma_{Cu}\,\mu_E}}$$

in der Tat eine kleine Zahl. Solange also die Kupferschicht so dick ist, daß die Wellen nicht merklich in den Eisenspiegel eindringen und die Reflexion aus Eisen summarisch in Betracht gezogen zu werden braucht, gibt der verkupferte Eisendraht dieselben Resultate wie ein kupferner Hohlzylinder von gleicher Wandstärke des Kupfers.

Wir wollen jetzt mit dem gewonnenen Ausdruck näher diskutieren, wobei wir der Einfachheit halber $\mu_2 = 1$ setzen. Wegen:

$$\operatorname{Cos}\eta - \cos\eta = \eta^2\left(1 + \frac{2}{6!}\eta^4 \ldots .\right)$$

$$\operatorname{Sin}\eta + \sin\eta = 2\eta\left(1 + \frac{1}{5!}\eta^4 \ldots .\right)$$

folgt:

$$R = \frac{1}{r\,c\sqrt{\sigma\,\tau}}\,\frac{2}{\eta}\left\{1 + \frac{1}{180}\eta^4 + \ldots\right.$$

$$= \frac{1}{2\pi\,r\,l\,\sigma}\left\{1 + \frac{1}{180}\eta^4 + \ldots\right.$$

Für kleines $\eta$ ist $R$ dem Gleichstromwiderstande des Kupferrohres $R_0 = \frac{1}{2\pi r l \sigma}$ gleich. Bei $\eta = 1$ beträgt die Abweichung erst $0{,}55\,\%$, für größere $\eta$ wächst indessen die Abweichung schnell an. Wir wollen diejenigen Metallstärken $\bar{l}$ aufsuchen, für die bei gegebener Periode $\tau$ die Abweichung $R - R_0$ ein Prozent von $R_0$ beträgt, für die also:

$$\sqrt[4]{\frac{1}{1{,}8}}\,\eta = 1, \qquad \eta = 4\pi\sqrt{\sigma_2\tau}\,\frac{l}{\lambda} = \sqrt{\frac{8\pi\nu\sigma_2}{c^2}}\,l$$

ist. Ist der spezifische Widerstand im elektromagnetischen Maß $w = \frac{c^2}{\sigma}$, so ist diese Grenzdicke gegeben durch:

$$\left(\eta = \sqrt{\frac{8\pi\nu}{w}}\,l\right) \qquad \bar{l} = \frac{1\cdot 16}{4\pi}\sqrt{w\,\tau}.$$

Für alle $l < \bar{l}$ ist dann der Hochfrequenzwiderstand bei der Frequenz $\tau$ fast konstant und gleich dem Gleichstromwiderstand des Rohres. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht für Kupfer- und Manganinröhren ($\tau$ in Sek., $\bar{l}$ in cm):

| $\tau =$ | $10^{-9}$ | $10^{-8}$ | $10^{-7}$ | $10^{-6}$ | $10^{-5}$ | $10^{-4}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\bar{l}_{\mathrm{Cu}} =$ | $1{,}3\cdot 10^{-4}$ | $3{,}9\cdot 10^{-4}$ | $1{,}3\cdot 10^{-3}$ | $3{,}9\cdot 10^{-3}$ | $1{,}3\cdot 10^{-2}$ | $3{,}9\cdot 10^{-2}$ |
| $l_{\mathrm{Manganin}} =$ | $6{,}4\cdot 10^{-5}$ | $2{,}0\cdot 10^{-4}$ | $6{,}4\cdot 10^{-3}$ | $2{,}0\cdot 10^{-4}$ | $6{,}4\cdot 10^{-2}$ | $2{,}0\cdot 10^{-2}$ |

Über den Gültigkeitsbereich der letzten Formeln läßt sich folgendes zusammenstellen. Unsere Entwicklungen setzen (vgl. S. 176) voraus, daß

$$\left|\bar{r}\,\frac{\nu}{c}(1-i)\sqrt{\sigma\tau}\right| = \bar{r}\sqrt{\frac{8\pi\nu\sigma}{c^2}}$$

groß neben Eins sein soll, so daß bereits die asymptotischen Ausdrücke für die Besselschen Funktionen gelten. Damit indessen ein merklicher Skinneffekt im Rohrmantel zustande kommt, muß $\eta > 1$ sein, denn sonst ist ja der Wechselstromwiderstand nach der letzten Formel für $R$ gleich dem Gleichstromwiderstand, falls nur das Verhältnis $l/\bar{r}$ hinreichend klein ist, so daß der Mantelquerschnitt durch $2\pi\bar{r}l$ ersetzt werden darf. Für $\frac{l}{\bar{r}} < \frac{1}{25}$ ist dieser Fehler $< \frac{1}{50}$.

Setzen wir einen solchen Rohrquerschnitt voraus, so ist für $\eta > 1$ der Ausdruck $\bar{r}\sqrt{\frac{8\pi\sigma\nu}{c^2}} > 25$; die asymptotischen

Formeln für die Besselschen Funktionen gelten dann bereits sehr gut. Wir können also sagen: Sobald das Verhältnis Manteldicke zu Rohrradius $l/\bar{r}$ kleiner als 1/25 ist, wird jeder merklich auftretende Skinneffekt durch unsere Formel richtig beschrieben.

Schließlich gibt Fig. 3a die Abhängigkeit des Hochfrequenzwiderstandes bei den 3 Wellenlängen 50, 300 und 900 m in der Abhängigkeit von der Wandstärke des Rohres. Der Rohrradius ist 1 cm gewählt. Der Widerstand des Wechselstroms für $\lambda = 900$ m ist in dem gezeichneten Intervall praktisch identisch mit dem Gleichstromwiderstand.

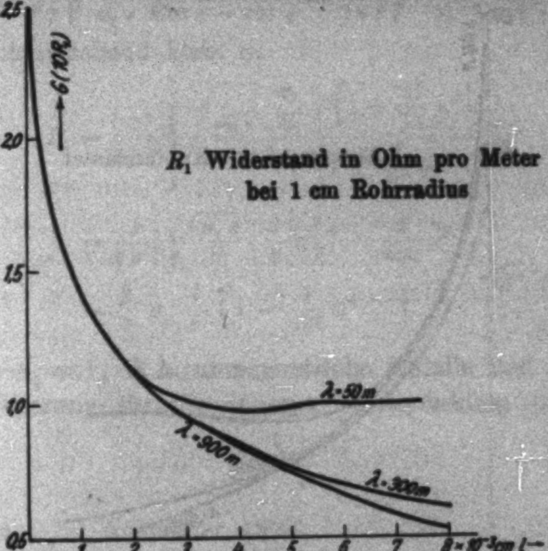


Fig. 3a.

Das Kurvenbild zeigt die größte Ähnlichkeit mit der Fig. 3b, welche der früheren Arbeit entnommen ist, wie es die Theorie erwarten läßt.

Der Unterschied besteht, wie es ja eine einfache Überlegung lehrt, darin, daß beim verkupferten Eisendraht die Widerstände bei verschiedenen Wellenlängen wieder stark voneinander abweichen, wenn die Kupferschicht hinreichend dünn ist; beim Hohlzylinder dagegen bleiben die Widerstände einander gleich, wenn sie einmal bei einer gewissen Dicke identisch geworden sind.

Um also Hochfrequenzwiderstände herzustellen, deren Größe von der Periode des Wechselstroms nahezu unabhängig ist, wird man dünnwandige metallische Hohlzylinder einem verkupferten Eisendraht vorziehen. Das Innere eines solchen Hohlzylinders kann, ohne daß sich der Wert seines Widerstandes ändert, mit einem Dielektrikum ausgefüllt werden, solange nur der Quotient des Rohrdurchmessers dividiert durch die Wellenlänge im Dielektrikum hinreichend klein bleibt. Denn nur in diesem Falle gelten unsere Formeln. Andrerseits besitzt ein verkupferter Eisendraht sehr viel günstigere Festigkeitseigenschaften, als ein dünnes Metallrohr mit dielektrischen Inneren, so daß doch vielleicht für viele technische Anwendungen ein verkupferter Eisendraht zweckmäßiger erscheint, als ein Rohr.

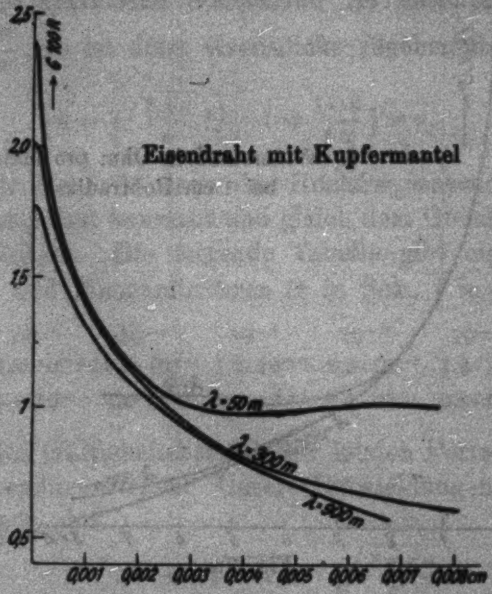


Fig. 3b.

Zum Schluß wollen wir noch den Ausdruck für die „inneren“ Selbstinduktion des Rohres pro Längeneinheit geben. Natürlich hat diese Formel eine Gültigkeit nur in demselben Bereich, wie die oben entwickelten Ausdrücke für den Widerstand. Speziell ist vorausgesetzt, daß die magnetische Energie im Rohrinneren außer Betracht bleiben kann. Aus der allgemeinen Formel (15) der früheren Arbeit S. 40 folgt dann für $\mu_1 = 1$, $\mathfrak{n}_1 = 1$:

$$L_i = \frac{2\,c\,\gamma_2''}{\bar{\bar{r}}\,\nu},$$

wobei $\gamma_2''$ der imaginäre Teil von (vgl. S. 180)

$$\gamma_1 = \frac{1}{\mathfrak{n}_2'}\,\frac{\operatorname{Sin}\eta + i\sin\eta}{\operatorname{Cos}\eta - \cos\eta} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\mu_2}{\sigma_2\,\tau}}(1+i)\frac{\operatorname{Sin}\eta - i\sin\eta}{\operatorname{Cos}\eta - \cos\eta}\,.$$

Also:

$$L_i = \frac{c}{\bar{\bar{r}}\,\nu}\sqrt{\frac{\mu_2}{\sigma_2\,\tau}}\,\frac{\operatorname{Sin}\eta - \sin\eta}{\operatorname{Cos}\eta - \cos\eta} = \frac{c}{2\pi\bar{\bar{r}}}\sqrt{\frac{\mu_2\,\tau}{\sigma_2}}\,\frac{\operatorname{Sin}\eta - \sin\eta}{\operatorname{Cos}\eta - \cos\eta}$$

und für hinreichend klein $\eta$:

$$\begin{aligned} L_i &= \frac{c}{2\mu\,\bar{\bar{r}}}\sqrt{\frac{\mu_2\,\tau}{\sigma_2}}\,\frac{\frac{2}{3!}\eta^3\left(1+\frac{3!}{7!}\eta^4\ldots\right)}{\eta^3\left(1+\frac{2}{6!}\eta^4\ldots\right)} \\ &= \frac{c}{2\pi\,\bar{\bar{r}}}\sqrt{\frac{\mu_2\,\tau}{\sigma_2}}\cdot\frac{1}{3}\,\eta\left(1-\frac{1}{630}\eta^4\ldots\right) \\ &= \frac{2}{3}\,\mu_2\,\frac{l}{\bar{\bar{r}}}\left(1-\frac{1}{630}\eta^4\ldots\right) \end{aligned}$$

und für $\mu_2 = 1$, d. h. unmagnetische Metalle und $\eta <$ gilt in guter Näherung für die innere Selbstinduktion pro Längeneinheit:

$$L_i = \frac{2}{3}\,\frac{l}{\bar{\bar{r}}}\,.$$

Jena, 30. November 1923.

(Eingegangen 30. November 1923.)

---

## 6. *Bemerkung zu der vorstehenden Abhandlung von Hrn. Försterling „Über die Hautwirkung in Röhren“;*

### *von Max Wien.*

---

In den vorstehenden Abhandlungen hat Herr **Försterling** weitere Beispiele der Anwendung der „optischen“ Methode auf Hochfrequenzprobleme gebracht. Die eigenartige Schlußweise wird manchem fremdartig erscheinen, und er wird vor allem nicht sogleich übersehen können, inwieweit die Ergebnisse nur angenäherte oder strenge Gültigkeit haben.

Es ist daher vielleicht nicht überflüssig, wenn im folgenden die Hautwirkung in Röhren für den Grenzfall langsamer Schwingungen hier nochmals nach der alten elementaren Methode behandelt wird, um das Ergebnis mit dem von Hrn. **Försterling** vergleichen zu können.

In einer älteren Arbeit¹) habe ich für den wirksamen Widerstand beliebig vieler nebeneinandergeschalteter Stromkreise für die Kreisfrequenz $\nu$ ²) die Ausdrücke abgeleitet:

$$R = \frac{1}{A}\left(1 + \nu^2 \frac{A\,C - B^2}{A^2} + \dots\right),$$

worin

$$A = \sum_{\alpha} \frac{1}{R_\alpha},$$

$1/A$ also gleich dem Gleichstromwiderstand $R_0$ ist, und

$$B = \sum_{\alpha}\sum_{\beta} \frac{L_{\alpha\beta}}{R_\alpha R_\beta}, \quad C = \sum_{\alpha}\sum_{\beta}\sum_{\gamma} \frac{L_{\alpha\gamma}\,L_{\beta\gamma}}{R_\alpha R_\beta R_\gamma}$$

und $R_\alpha$, $R_\beta$, $R_\gamma$ ... die Widerstände der einzelnen Stromkreise, $L_{\alpha\beta}$ ... ihre Induktionskoeffizienten sind. Bei der An-

---

1) M. **Wien**, Ann. d. Phys. 14. S. 18. 1904.

2) Ich halte mich an die Bezeichnungen von Hrn. **Försterling**.

wendung auf körperliche Leiter verwandeln sich die Summen in Integrale, die in einfachen Fällen auswertbar sind.

Eine Röhre von der Länge $a$ und den äußeren und inneren Radien $r_2$ und $r_1$ wird durch kreisförmige koaxiale Schnitte in Elementarzylinder zerlegt. Der Widerstand eines beliebigen dieser Zylinder ($\alpha$) ist $R_\alpha = \frac{a}{2\pi\sigma r_\alpha d r_\alpha}$, sein gegenseitiger Induktionskoeffizient mit einem anderen ($\beta$) ist

$$L_{\alpha\beta} = 2a \ln \frac{2a}{e r_\alpha} (r_\alpha > r_\beta).$$

Unter der von Försterling gemachten Voraussetzung, daß die Dicke der Röhre $r_2 - r_1 = d$ klein ist gegen den Radius $r_2$, können die Integrationen durch Reihenentwicklung ausgeführt werden. Es ergab sich:

$$A = \frac{\pi\sigma(r_2^2 - r_1^2)}{a},$$

$$B = \frac{\{\pi\sigma(r_2^2 - r_1^2)\}^2}{a}\left\{2 \ln \frac{e r_1}{2a} + \frac{2}{3}\,\frac{r_2^2 - r_1^2}{r_1^2} - \frac{(r_2^2 - r_1^2)^2}{4 r_1^4} + \ldots\right\},$$

$$C = \frac{\{\pi\sigma(r_2^2 - r_1^2)\}^3}{a}\left\{4 \ln^2\left(\frac{e r_1}{2a}\right) + \frac{8}{3}\,\frac{r_2^2 - r_1^2}{r_1^2} \ln \frac{e r_1}{2a} \right.$$
$$- \left(\frac{r_2^2 - r_1^2}{r_1^2}\right)^2 \ln \frac{e r_1}{2a} + \frac{21}{45}\left(\frac{r_2^2 - r_1^2}{r_1^2}\right)^2$$
$$\left. - \frac{7}{18}\left(\frac{r_2^2 - r_1^2}{r_1^2}\right)^3 + \ldots\right\}.$$

Hieraus das erste Glied der durch die Hautwirkung hervorgerufenen Widerstandsänderung (vgl. oben Formel für $R$):

$$\nu^2 \frac{AC - B^2}{A^2} = \nu^2 \pi^2 \sigma^2 (r_2^2 - r_1^2)^2 \left\{\left(\frac{r_2^2 - r_1^2}{r_1^2}\right)^2 \frac{1}{45} + \ldots\right\}$$

oder, wenn man in erster Annäherung

$$r_2 - r_1 = l, \quad r_2 + r_1 = 2 r_1$$

setzt,

$$\nu^2 \frac{AC - B^2}{A^2} = \frac{16}{45} \nu^2 \pi^2 \sigma^2 l^4 + \ldots$$

Dies entspricht genau dem ersten Glied

$$\frac{\eta^4}{180} = \frac{(\sqrt{\pi\sigma}\, l)^4}{180} = \frac{16}{45} \nu^2 \pi^2 \sigma^2 l^4$$

des Försterlingschen Ausdrucks für den Grenzfall langsamer Schwingungen.

Es führt also die elementare Methode — allerdings in viel umständlicherer Weise — auch in dem Fall einer Röhre zu dem gleichen Ergebnis, zu dem Herr Försterling durch seine optische Betrachtungsweise gekommen ist.

Es ist zu hoffen, daß diese sehr elegante Behandlung von Hochfrequenzproblemen noch vielfach Anwendung finden wird.

Jena, Physikalisches Institut der Universität,
November 1923.

(Eingegangen 10. November 1923.)

---

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

SIEMENS & HALSKE AG
Wernerwerk Siemensstadt bei Berlin

1924. № 11.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 74.

---

## 1. *Metallische Leitfähigkeit, Rayleighsches Strahlungsgesetz und Geschwindigkeitsverteilung der Leitungselektronen;*

### *von Erich Kretschmann.*

*Einleitung*: Daß man bei der Untersuchung der Elektronenbewegungen im Innern eines Leiters erster Klasse die von den Leitungselektronen aufeinander nach dem Coulombschen Gesetz ausgeübten Kräfte gegen die Wirkungen der Körperatome auf sie im allgemeinen nicht einmal in gröbster Näherung vernachlässigen darf — wie es z. B. bei der bekannten Ableitung des Lorentzschen Ausdrucks der Leitfähigkeit geschieht —, hat besonders deutlich mittels einer einfachen Überschlagsrechnung P. Debye[1]) schon im Jahre 1911 gezeigt. Prüft man indessen den mit Rücksicht hierauf — leider ohne Ableitung — von Debye angegebenen Näherungsausdruck der elektrischen Leitfähigkeit

$$\varkappa = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{\nu \cdot e^2}{\mu \cdot \pi\, a^2 + 4\nu\pi\, a_1^{\,2}} \cdot \frac{1}{(m\,k\,T)^{1/2}}$$

($\mu$, $\nu$ = Zahlen der Atome und der Elektronen in der Raumeinheit, beide als starre elastische Kugeln gedacht, $a$ = Summe ihrer Radien, $a_1$ = Radius des Elektrons) in naheliegender Weise an dem Grenzfall, daß der von den Atomen herrührende Widerstand ganz verschwindet, indem man $\mu$ gleich Null setzt, so behält $\varkappa$ einen unbedingt endlichen, von $\nu$ jetzt unabhängigen Wert, während doch die einfachste Überlegung lehrt, daß in diesem Falle bei noch so viel Zusammenstößen der Elektronen miteinander die Leitfähigkeit unendlich groß sein müßte, ebenso wie in einem von Elektronen erfüllten Vakuum. Der Fehler liegt hier offensichtlich in der einfachen Zusammenzählung der „wirksamen Elektronenoberfläche“, $4\pi a_1^{\,2} \cdot \nu$, mit der „wirksamen Molekularoberfläche“, $\mu\pi a^2$, im Nenner von $\varkappa$, die dem einschneidenden Unterschiede im Einflusse auf die Leitfähigkeit widerspricht, der nach dem Gesagten

---

1) P. Debye, Ann. d. Phys. 33. S. 483ff. 1910.

die gesamte Wirkung der Elektronen aufeinander von der Wirkung der Atomgesamtheit auf sie trennt.[1]) Aber auch abgesehen von dem angeführten Beispiele erscheint es als schwierig, diesem Unterschiede einwandfrei Rechnung zu tragen, solange man wie üblich die Leitfähigkeit mittels des, zudem nur teilweise bekannten, Gesetzes der einzelnen „Zusammenstöße“ zu bestimmen sucht.[2])

In der vorliegenden Arbeit ist ein anderer, nach der eben gemachten Bemerkung naheliegender, aber meines Wissens bisher nicht beschrittener Weg eingeschlagen.[3]) Statt der

---

[1]) Auch der aus den als streng gültig von P. **Debye** (a. a. O.) angegebenen Gleichungen (85), (86) und (85) folgende Ausdruck für $\varkappa$ (bei **Debye** $\sigma$) enthält, wie man leicht sieht, den gleichen Fehler.

[2]) Vgl. in P. **Suter**, Die Elektronentheorie der Metalle, Bern 1920, die ungeheuer verwickelten Funktionen, S. 41, durch die N. **Bohr**, Studier over Metallernes Elektrontheori, Diss. Kopenhagen 1911, die Wirkungen der Elektronenzusammenstöße auf die Leitfähigkeit darzustellen sucht. Dabei sind diese Funktionen unter der vereinfachenden Annahme abgeleitet, daß sich die Elektronen wie vollkommen glatte elastische Kugeln verhalten, und bestimmen die Leitfähigkeit erst aus einer ebenfalls nicht einfachen Integralgleichung [P. **Suter**, a. a. O., S. 33, Gl. (19) und S. 60 die vorletzte Gleichung], in die sie einzusetzen sind. — Der oben erwähnte Fehler scheint von **Bohr** vermieden zu sein. [Wenigstens deutet das Auftreten von $G_x(v')$ im letzten Gliede der oben angeführten Gl. (19) bei P. **Suter** darauf hin.]

[3]) Die frühere, der vorliegenden der Form nach ähnliche Leitfähigkeitsbestimmung des Verf.s Ann. d. Phys. 65. S. 720ff. 1921, enthält — leider unbemerkt — die Voraussetzung der Unabhängigkeit der Leitungselektronen voneinander. Diese steckt in der zum ersten Leitfähigkeitsausdruck a. a. O., S. 724, führenden Annahme, daß die Nachwirkung eines von einem äußeren Felde $\mathfrak{E}_x$ während eines bestimmten Zeitelements $d\tau$ erzeugten Geschwindigkeitszuwachses $d\mathfrak{v}_x$ der Elektronen mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ mit $\mathfrak{E}_x \to 0$ übergehe in die für $\mathfrak{E}_x = 0$ [aus Gl. (2) a. a. O.] berechnete Differenz der Nachwirkungen der Geschwindigkeiten $\mathfrak{v}$ und $\mathfrak{v} + d\mathfrak{v}_x$. Das ist, obwohl die Nachwirkungen von $\mathfrak{v}$ und $\mathfrak{v} + d\mathfrak{v}_x$ mit $\mathfrak{E}_x \to 0$ gegen ihre Nachwirkungen beim Felde Null streben, deshalb nicht allgemein der Fall, weil auch der Zuwachs $d\mathfrak{v}_x$ mit $\mathfrak{E}_x \to 0$ — in zweiter Ordnung — verschwindet und die Nachwirkung ja nur seine *verhältnismäßige* Abnahme im Laufe der Zeit darstellt. Physikalisch gesprochen, wird aus eben diesem Grunde der Einfluß, den die gleichzeitige Vermehrung der Geschwindigkeiten aller übrigen Leitungselektronen um $d\mathfrak{v}_x$ durch das Feld $\mathfrak{E}_x$ auf die Nachwirkung von $d\mathfrak{v}_x$ bei den Elektronen mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ hat, nicht allgemein mit $\mathfrak{E}_x$ gleich Null, sondern nur, wenn die Leitungselektronen ihre Bewegungen gegenseitig nicht beeinflussen.

Bewegungen eines einzelnen Elektrons werden die Bewegungen eines „(selbständigen) Vereins“ von Leitungselektronen ins Auge gefaßt, d. h. einer Schar, die, in irgendeinem Augenblick alle Leitungselektronen eines einfach gestalteten Gebietes umfassend, so groß ist, daß man die von den übrigen Leitungselektronen auf die Bewegung der Schar (als eines Ganzen) ausgeübte Wirkung — die höchstens der Oberfläche des Gebietes proportional ist — gegen die Wirkung aller Körpermoleküle vernachlässigen darf (§ 1). Die Bewegungen des Vereins bei fehlender E. M. K. werden als durchaus ungeordnete Schwankungserscheinungen aufgefaßt, die aus den ungeordneten Bewegungen der dauernd oder auch nur zeitweise freien einzelnen Leitungselektronen (zufällig) entstehen (§ 2). In dieser grundlegenden Voraussetzung liegt der wesentliche Unterschied des „Vereins“ von dem Haber-Starkschen „Elektronengitter“.[1])

Die teils allgemeingültigen, teils von der Stoffbeschaffenheit abhängigen statistischen Gesetzmäßigkeiten der genannten Vereinsbewegungen bestimmen, wie sich zeigt, zugleich die elektrische Leitfähigkeit des Körpers, in dem sie stattfinden. Und zwar ist maßgebend die Funktion $L(s')$, die den Weg darstellt, den ein Verein mit der zufälligen Anfangsgeschwindigkeit $s'$ beim Felde Null im Mittel zurücklegt. In der Tat hängt die Länge dieses Weges nur davon ab, wie und besonders wie schnell die Geschwindigkeit *im Durchschnitt* — aber keineswegs bei jedem einzelnen Verein — vom Anfangswert $s'$ zum Werte Null hinabsinkt, und dies Hinabsinken wieder zeigt den Widerstand des Körpers gegen eine gemeinsame Bewegung seiner Leitungselektronen an (§§ 2—5).

So wird unter der Annahme, daß ein (unendlich schwaches) elektrisches Feld nur durch Beschleunigung der freien Elektronen, aber nicht durch Erzeugung einer Vorzugsrichtung ihres Austritts aus Bindungen oder der Zugänglichkeit dieser einen Strom hervorrufe, eine an nur wenige und allgemeine Voraussetzungen gebundene Darstellung der Leitfähigkeit eines

---

1) Außerdem braucht der „Verein“ im Gegensatz zum „Gitter“, wenn die Wirkungen der Leitungselektronen aufeinander klein gegen die der Atome auf sie sind, nur wenige Elektronen zu enthalten, bei völliger Unabhängigkeit der Leitungselektronen voneinander sogar nur eines. Nach oben ist die Größe des Vereins nur durch die Ausdehnung des betrachteten Leiters beschränkt.

homogenen und isotropen Metalls gewonnen. Ihre einfachste Gestalt ist

$$\varkappa = n_f \cdot \frac{e^2}{m} \cdot \left(\frac{\partial L_\infty}{\partial s'}\right)_{s'=0}, \tag{13}$$

wo $e$ und $m$ Ladung und Masse des Elektrons, $n_f$ die Anzahl der gleichzeitig freien Leitungselektronen der Raumeinheit und $L_\infty$ die Grenzform der Funktion $L(s')$ für einen unendlich großen Elektronenverein (in einem unendlichen Leiter) bezeichnen (§ 5).

Zur Berechnung der Leitfähigkeit mittels des angeführten oder eines der anderen Ausdrücke in § 5 oder § 12, die sich auf endliche Elektronenvereine beziehen und demgemäß die Verteilungsfunktion $w(s')$ der Vereinsgeschwindigkeit $s'$ enthalten, muß man außer den der Theorie noch kaum zugänglichen Wirkungen der Körpermoleküle auf die einzelnen Leitungselektronen auch die Geschwindigkeitsverteilung dieser bis ins einzelne kennen. Die Ableitung der zu bestimmenden Verteilungsgesetze wird entsprechend dem Vorgehen des Verfassers in der oben (S. 190, Anm. 3) angeführten Arbeit auf die wohlbewährten Strahlungsgesetze langer Wellen (Rayleighsches und Kirchhoffsches Gesetz) gegründet. Sie führt zunächst (§§ 6—8) zu dem Verteilungsgesetz $w(s')$ der Vereinsgeschwindigkeiten, aus dem sich dann (§§ 9—11) die Geschwindigkeitsverteilungen der einzelnen freien Elektronen bei gegebenem wie bei unbestimmtem Werte von $s'$ entwickeln lassen. Alle so gefundenen Gesetze haben die Maxwellsche Form und stimmen auch im übrigen mit dem nach der statistischen Mechanik zu Erwartenden genau überein, so daß man mittels dieser die Ausdrücke der Leitfähigkeit auch allein aus den Gesetzen von Rayleigh und Kirchhoff gewinnen könnte (vgl. Schluß). Die erwähnte Ableitung der Verteilungsfunktion $w(s')$ der Vereinsgeschwindigkeiten aus den Strahlungsgesetzen ist (leicht) ausführbar dank dem Umstande, daß ebenso wie die Leitfähigkeit und mit ihr das Absorptionsvermögen auch das Ausstrahlungsvermögen eines Leiters für (unendlich) lange Wellen lediglich durch die Bewegungen der *selbständigen* Elektronenvereine in ihm bestimmt ist, als deren Ausdruck zwanglos wieder die Funktion $L(s')$ erscheint, und dies rührt einfach daher, daß sich die von zwei unregelmäßig bewegten Ladungen ausgestrahlten Energien nur dann addieren, wenn ihre Bewegungen oder genauer ihre Beschleunigungen unabhängig voneinander sind.[1])

Eine probeweise vorgenommene Einführung der bekannten, dem Lorentzschen Ausdruck der Leitfähigkeit zugrunde liegenden Annahmen bestätigt die vorliegende weit allgemeinere Darstellung rechnerisch und zeigt zugleich deutlich den wesentlichen Unterschied zwischen dem mittleren Wege $L(s')$ eines Elektronenvereins und der früher benutzten (mittleren) freien Weglänge eines Elektrons[2]) (§ 13).

Alle anderen Anwendungen und Erweiterungen der Theorie sind aus den am Schlusse angeführten Gründen noch zurückgestellt.[3])

## I. Darstellung der metallischen Leitfähigkeit bei unbestimmter Geschwindigkeitsverteilung der Leitungselektronen.

§ 1. Um das elektrische Leitvermögen eines makroskopisch homogenen und isotropen[4]) gleichmäßig erwärmten Leiters erster Klasse für gleichbleibenden physikalischen Zustand darzustellen, betrachte ich die Bewegungen seiner Leitungselektronen in der Stromrichtung bei noch nicht vorhandenem äußeren Felde.

Diese Bewegungen setze ich als ungeordnete, nur in Mittelwerten gesetzlich zu erfassende voraus.

Zu den Leitungselektronen werden alle Elektronen gezählt, die sich an der Elektrizitätsleitung beteiligen, sei es dauernd oder mit Unterbrechungen, durch zeitweilige Bindungen an Körperatome.

---

[1]) Demnach enthält auch die Berechnung des Ausstrahlungsvermögens einer Metallplatte in der oben, S. 190, Anm. 3, angeführten Arbeit des Verf.s die hier viel leichter als bei der Leitfähigkeitsbestimmung erkennbare Voraussetzung völliger Unabhängigkeit der Leitungselektronen voneinander.

[2]) Dieser Unterschied ist auch schon aus dem Auftreten der Ableitung von $L$ nach $s'$ in dem oben angegebenen Ausdruck (13) zu ersehen.

[3]) Die Unabhängigkeit der (für $\mathfrak{E}_s \rightarrow 0$ bestimmten) Leitfähigkeit von der Stärke der E. M. K. (Ohmsches Gesetz) dürfte aus der Kleinheit der unter gewöhnlichen Verhältnissen von $\mathfrak{E}_s$ erzeugten Zusatzgeschwindigkeit der freien Elektronen gegen die mittlere Geschwindigkeit ihrer Wärmebewegungen unter sehr allgemeinen Voraussetzungen folgen.

[4]) Im folgenden werden nur die Symmetrie um die Stromrichtung ($s$) und die Gleichwertigkeit der $+s$- mit der $-s$-Richtung benutzt.

Es werde angenommen, daß wenigstens bei hinreichend kleiner E. M. K., die gebundenen Elektronen zur Elektrizitätsleitung oder Strahlung langer Wellen nichts beitragen und kein Strom durch eine Vorzugsrichtung ihres Freiwerdens oder der Zugänglichkeit der Bindungen entstehe.[1])

In der Raumeinheit gebe es stets $n$ Leitungselektronen, davon $n_f$ ungebundene oder „freie“.

Der spezifische elektrische Widerstand des Körpers muß sich auch bei noch fehlender E. M. K. bemerkbar machen in der Bremsung, die die Bewegungen der Leitungselektronen im Mittel erfahren.

Ein einzelnes Leitungselektron kann in seiner Bewegung sowohl durch andere Leitungselektronen wie durch die Atome (oder Moleküle) des Körpers gehemmt werden. Die Hemmung durch andere Leitungselektronen kann aber für den elektrischen Widerstand nicht maßgebend sein, da er unabhängig von der Größe dieser Hemmung verschwindet, wenn nur die Bremswirkung der Atome gleich Null ist.

Um diese gesondert zu erfassen, betrachte ich statt eines einzelnen Elektrons eine Schar von Leitungselektronen, zu der in irgendeinem Augenblick alle Leitungselektronen eines einfach gestalteten Gebietes im Körper gehören mögen. Bei hinreichender Größe der Schar werden für eine vorgegebene Zeitspanne mit beliebiger Genauigkeit die zufälligen Schwankungen ihrer Bewegung als Ganzes in der Richtung, $s$, eines möglichen elektrischen Stromes lediglich durch die Kräfte der Körperatome oder -moleküle verursacht, da die Gesamtkraft der nicht zur Schar gehörenden Leitungselektronen auf die Schar und die Vermischung der Scharelektronen mit anderen nur der Oberfläche des von jenen eingenommenen Gebietes proportional sind. Eine Schar, die hierin den aus Rechnung und Beobachtung zu entnehmenden Genauigkeitsansprüchen genügt, heiße ein „(selbständiger) Verein“ von Leitungselektronen. Die Größe eines solchen Vereins ist durch die aufgestellte Forderung nur nach unten hin beschränkt. Er kann, wenn nötig, sämtliche Leitungselektronen eines endlich ausgedehnten (geschlossenen) Leiters umfassen, braucht aber andererseits bei völliger Unabhängigkeit der Leitungselektronen voneinander nur ein Elektron zu enthalten.

---

[1]) Es soll demnach der auf die genannte Weise etwa entstehende Teil des Stromes bei zu Null abnehmender E. M. K. schneller verschwinden als diese. Ob die gebundenen Elektronen in Quantenbahnen umlaufen oder nicht, bleibt ganz dahingestellt.

Die Gesamtzahl der Elektronen eines Vereins werde mit $N$, die der freien unter ihnen mit $N_f$ und die Größe des zugehörigen Gebietes mit $V$ bezeichnet. Es ist somit:

$$V = \frac{N}{n} = \frac{N_f}{n_f}\,. \tag{1}$$

Hier wie auch im folgenden ist von den zeitlichen Schwankungen, die $N_f$ bei festem $N$ infolge unregelmäßigen Gebunden- und Freiwerdens von Vereinselektronen vermutlich erfährt, abgesehen (vgl. § 12), da diese Schwankungen durch Vergrößerung von $N$ jedenfalls verhältnismäßig beliebig klein gemacht werden können.

§ 2. Die mittlere Geschwindigkeit, $\Sigma \mathfrak{v}_s/N$, der Elektronen eines Vereins in der Richtung $s$ sei $s'(t)$. Da die Bewegung der Elektronen nach Voraussetzung eine ungeordnete ist, so gibt es eine stetige[1]) Verteilungsfunktion $w(s')$ derart, daß $w(s')\cdot ds'$ den Bruchteil der Werte von $s'$ bezeichnet, der bei unendlich vielen voneinander unabhängigen gleich beschaffenen und in gleichartigen Leitern befindlichen Elektronenvereinen in den Bereich $s'$ bis $s' + ds'$ fällt. Andererseits ist bei gleichbleibendem Zustande des Leiters und wenn zugleich der Verein so groß ist, daß er sich während einer für Mittelwertbildungen hinreichenden Zeit $T$ nicht merklich durch Diffusion ändert, $T\cdot w(s')\,ds'$ gleich dem aus verschiedenen nicht zusammenhängenden Zeitelementen $dt_h$ ($h = 1, 2, 3\ldots$) bestehenden Teile $dt = \Sigma\, dt_h$ von $T$, während dessen die Vereinsgeschwindigkeit in dem Bereich $ds'$ liegt. Also:

$$w(s') = \frac{1}{T}\cdot\frac{\Sigma\, dt_h}{ds'} = \frac{1}{T}\,\frac{dt}{ds'}\,, \tag{2}$$

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} w(s')\,ds' = \int\limits_{(T)} \frac{dt}{T} = 1\,. \tag{3}$$

Die Geschwindigkeitsverteilung $w$ hat man sich naturgemäß als abhängig vorzustellen von der Anzahl $N$ der Vereinselektronen sowie von der Temperatur.

---

[1]) Sofern nur der Verein hinreichend groß gewählt ist, um gleichzeitiges Gebundensein aller seiner Elektronen ($N_f = 0$) auszuschließen.

Für die Leitfähigkeit wird sich als maßgebend erweisen die mittlere „Nachwirkung“ $\mu(s', \tau)$ der Geschwindigkeit $s'$ über eine beliebige Zeit $\tau$. Darunter verstehe ich den Bruchteil auf den der Betrag der Geschwindigkeit $s'$ eines Vereins während der Zeit $\tau$ (infolge der Bremsung der Bewegung durch die Körperatome) im Mittel herabsinkt. Mitteln kann man dabei wieder über viele voneinander unabhängige Elektronenvereine, deren Diffusion während $\tau$ noch nicht merklich sei, oder auch zeitlich über alle Geschwindigkeiten $s_h'$ während der Zeitelemente, die den $dt_h$ gleich, aber um die Zeit $\tau$ später als sie sind:

$$\mu \cdot s' = \frac{\Sigma s_h' \, dt_h}{\Sigma dt_h} \,. \tag{4}$$

Der ganze in der $s$-Richtung bei der Anfangsgeschwindigkeit $s'$ im Mittel zurückgelegte Weg ist

$$L = s' \cdot \int_0^\infty d\tau \cdot \mu = s' \, M(s') \,. \tag{4a}$$

$M$ heiße die „Beharrungszeit“ von $s'$.

Es werde, was sachlich wohl ohne weiteres einleuchtet, angenommen, daß die Bewegung der Elektronenvereine im Mittel durchaus aperiodisch ist, d. h. daß die Nachwirkung $\mu(s', \tau)$ jeder Geschwindigkeit $s'$ vom Werte 1 bei $\tau = 0$ zum Endwerte Null mit wachsendem $\tau$ monoton abfällt.[1] Im übrigen werden $\mu$ und $M$ ebenso wie $w$ außer von anderen Parametern auch von $N$ (oder $N_j$) abhängen.

Nach (4) ist das Mittel des Produkts aus der Geschwindigkeit $s'(t)$ und der um die Zeit $\tau$ späteren Geschwindigkeit $s'(t + \tau)$ genommen über die Zeit $dt = \Sigma dt_h$ gleich $\mu \cdot s'^2$. Demnach ist das Mittel des gleichen Produkts über alle Zeitelemente $dt$:

$$\overline{s'(t) \cdot s'(t + \tau)} = \overline{\mu \cdot s'^2} = \int_{-\infty}^{\infty} ds' \cdot w(s') \cdot \mu(s', \tau) \cdot s'^2 \,. \tag{5}$$

§ 3. Ein äußeres elektrisches Feld $\mathfrak{E}_s$ wirke in der $s$-Richtung auf einen oder mehrere gleiche selbständige Elektronenvereine, und zwar zunächst nur während eines Zeitabschnitts $\Delta\tau$.

---

[1] Aus der Gleichwertigkeit der $+s$- und $-s$-Richtung und dem Gleichbleiben des Zustandes folgert man leicht, daß für $\tau = 0$ die Ableitung von $\mu$ nach $\tau$ verschwindet.

Infolge der Nachwirkung muß dann noch in einem beliebigen Zeitpunkte $t$, der im Zeitabstande $\tau$ auf $\Delta\tau$ folge, im Mittel über viele Vereine oder verschiedene Zeiten $t$ bei festem $\tau$ und $\Delta\tau$ eine von Null verschiedene und mit $\mathfrak{E}_s$ verschwindende Vereinsgeschwindigkeit $\overline{s'}$ bestehen. Nach Potenzen von $\mathfrak{E}_s$ entwickelt sei etwa:

$$\overline{s'} = k \cdot \mathfrak{E}_s + k' \mathfrak{E}_s^2 + \ldots$$

Wirken jetzt in zwei verschiedenen Zeitabschnitten $\Delta_1\tau$ und $\Delta_2\tau$ die Felder $\mathfrak{E}_s'$ und $\mathfrak{E}_s''$, so hat man für die mittlere Geschwindigkeit eines späteren Augenblicks zu setzen:

$$\overline{s'} = k_1 \mathfrak{E}_s' + k_2 \mathfrak{E}_s'' + k_1' \mathfrak{E}_s'^2 + k_2' \mathfrak{E}_s''^2 + k_{12} \mathfrak{E}_s' \mathfrak{E}_s'' + \ldots$$

Im Grenzfall verschwindend kleiner Felder kann die Entwicklung auf die linearen Glieder beschränkt werden. Es fallen insbesondere alle das Zusammenwirken der beiden Felder darstellenden Glieder wie, $k_{12} \mathfrak{E}_s' \cdot \mathfrak{E}_s''$ fort, und $\overline{s'}$ ist gleich der Summe der von den Feldern unabhängig voneinander erzeugten Geschwindigkeiten. Den gleichen Schluß könnte man für beliebig viele und beliebig kleine Zeitabschnitte $\Delta\tau$ zeihen. Ist daher $\overline{ds'}(\tau)$ die mittlere Vereinsgeschwindigkeit, die von einem sonst verschwindenden Felde $\mathfrak{E}_s$ in dem um die Zeit $\tau$ zurückliegenden Zeitelement $d\tau$ hervorgerufen ist, so erzeugt ein dauernd und überall gleiches unendlich schwaches Feld $\mathfrak{E}_s$ die Geschwindigkeit:

$$\overline{s'} = \int\limits_{(\tau=0)}^{(\tau=\infty)} \overline{ds'}\,. \tag{6}$$

Somit ist nach (1) die von $\mathfrak{E}_s$ erzeugte (mittlere) Stromdichte:

$$i = \overline{s'} \cdot n \cdot e = n \cdot e \int\limits_{(\tau=0)}^{(\tau=\infty)} \overline{ds'} \quad (e = \text{Ladung des Elektrons}). \tag{7}$$

§ 4. Das Feld $\mathfrak{E}_s$ vermehrt während $d\tau$ die Geschwindigkeit der freien Elektronen eines Vereins um:

$$ds_f' = \frac{e}{m} \cdot \mathfrak{E}_s\, d\tau \quad {}^{1)} \tag{8}$$

($m$ = Masse des Elektrons, $s_f'$ = mittlere Geschwindigkeit der freien Vereinselektronen),

---

1) Die (kleinen) Relativitätskorrektionen sind der Einfachheit halber durchweg fortgelassen. Sie wären durch Einführung der Impulse an Stelle der Geschwindigkeiten zu berücksichtigen.

während die gebundenen Elektronen nach Voraussetzung (§ 1) in Ruhe bleiben oder wenigstens nicht nach einer Richtung strömen. Die während $d\tau$ entstehende mittlere Zusatzgeschwindigkeit *aller* Elektronen des Vereins ist also im Endaugenblick von $d\tau$ nach (1) gleich:

$$ds' = \frac{n_f}{n} \cdot \frac{e}{m} \cdot \mathfrak{E}_s\, d\tau. \tag{8a}$$

Um den durch Nachwirkung hieraus im Mittel entstehenden Geschwindigkeitszuwachs $\overline{ds'}\,(\tau)$ und damit nach (7) die Stromdichte $i$ zu berechnen, benutze ich die erst nachträglich, in § 10, begründete Voraussetzung, daß die Nachwirkung der durch $\mathfrak{E}_s$ vermehrten Geschwindigkeit $s' + ds'$ dieselbe ist wie die der gleichen, aber ohne äußeres Feld bei den zufälligen Geschwindigkeitsschwankungen entstandenen Geschwindigkeit. Es ist klar, daß diese grundlegende Annahme nur für selbständige Elektronenvereine zulässig sein kann, da es anderenfalls einen Unterschied machen müßte, ob auch die übrigen Elektronen dieselbe Zusatzgeschwindigkeit erhalten haben — was bei einem äußeren Felde der Fall ist — oder nicht.

Hiernach ist der nach der Zeit $\tau$ von dem Geschwindigkeitszuwachs $ds'$ zur Grundgeschwindigkeit $s'$ im Mittel noch vorhandene Rest einfach gleich:

$$\frac{\partial}{\partial s'}(\mu \cdot s') \cdot ds' = \frac{n_f}{n} \cdot \frac{e}{m} \cdot \mathfrak{E}_s \cdot d\tau \cdot \frac{\partial}{\partial s'}(\mu \cdot s').$$

Durch Mitteln über alle Geschwindigkeiten $s'$ erhält man hieraus:

$$\overline{ds'} = \frac{n_f}{n} \cdot \frac{e}{m} \cdot \mathfrak{E}_s \cdot d\tau \int\limits_{-\infty}^{\infty} ds' \cdot w \cdot \frac{\partial}{\partial s'}(\mu \cdot s'). \tag{9}$$

Dies in (7) eingesetzt, ergibt die Stromdichte und damit mittels Division durch $\mathfrak{E}_s$ die spezifische Leitfähigkeit (für unendlich schwache Felder):

$$\varkappa = n_f \cdot \frac{e^2}{m} \cdot \int\limits_0^{\infty} d\tau \int\limits_{-\infty}^{\infty} ds' \cdot w \cdot \frac{\partial}{\partial s'}(\mu \cdot s'). \tag{10}$$

§ 5. Der gefundene Ausdruck für $\varkappa$ läßt sich — unter der Voraussetzung absoluter Konvergenz der Integrale — mehrfach umformen. Zunächst wird, da im Integranden nur $\mu$ von $\tau$ abhängt, nach (4a):

(11) $$\varkappa = n_f \cdot \frac{e^2}{m} \int_{-\infty}^{\infty} ds' \cdot w \cdot \frac{\partial L}{\partial s'} \,.$$

Als maßgebend für die Leitfähigkeit zeigt sich hier die Ableitung des mittleren Weges $L$ eines Elektronenvereins nach seiner Geschwindigkeit $s'$. Statt der Ableitung kann man $L$ selbst durch partielle Integration einführen. Da für unendlichen Betrag von $s'$ die Verteilungsfunktion $w$ jedenfalls hinreichend schnell zu Null wird, um auch $w\,L$ zum Verschwinden zu bringen, so ergibt sich:

(12) $$\varkappa = - n_f \cdot \frac{e^2}{m} \int_{-\infty}^{\infty} ds' \cdot L \cdot \frac{\partial w}{\partial s'} \,.$$ [1]

Benutzt man den Umstand, daß die spezifische Leitfähigkeit von dem sowohl in $w$ wie in $L$ steckenden willkürlichen Parameter $N$, der bei unendlicher Ausdehnung des betrachteten Leiters nur durch eine untere Grenze[2]) beschränkt ist, unabhängig sein muß[3]), so kann man aus (11) den einfachsten Ausdruck für $\varkappa$ gewinnen, indem man $N$ unendlich werden läßt. Dabei zieht sich die Verteilungsfunktion $w(s')$ der Mittelwerte aus den $N$ Einzelgeschwindigkeiten der Vereinselektronen jedenfalls auf den Nullpunkt $s' = 0$ zusammen und mittels (8) folgt aus (11):

(13) $$\varkappa = n_f \cdot \frac{e^2}{m} \cdot \left(\frac{\partial L_\infty}{\partial s'}\right)_{s'=0} ,$$

wo $L_\infty$ den mittleren Weg eines unendlichen Elektronenvereins bezeichnet.

Die vorhergehenden Ausdrücke (10), (11) und (12) von $\varkappa$ sind nur insofern allgemeiner, als der letzte, als sie unmittelbar

---

1) Es wird $\varkappa > 0$ durch $\partial w / \partial s' < 0$. Vgl. § 12, Gl. (12a).

2) Diese ist vorläufig so hoch anzusetzen, daß außer der Unabhängigkeit eines Vereins von $N$ Elektronen auch das in (8a) benutzte feste Verhältnis $N_f / N = n_f / n$ in ihm gesichert ist. Die zweite Bedingung wird aber später, in § 12, beseitigt.

3) Das läßt sich natürlich auch statistisch, aus der Unabhängigkeit selbständiger Elektronenvereine voneinander, herleiten. Vgl. § 12.

auch auf endliche, etwa durch eine mäßige Krümmung1)  in sich geschlossene homogene Leiter anwendbar sind.

Zur Auswertung jener sowohl wie dieses Ausdrucks, der zwar nicht $w$, aber $L$ enthält, ist die Kenntnis der Geschwindigkeitsverteilung der Leitungselektronen nötig. Sie soll in den folgenden Abschnitten der vorliegenden Arbeit bestimmt werden, jedoch nicht nach dem bekannten und zu bekannten Ergebnissen führenden Verfahren der statistischen Mechanik, das die Grundvoraussetzung des Vorhergehenden, ungeordnete Bewegung freier Leitungselektronen, ebenfalls voraussetzen müßte, sondern mittels der auch als Erfahrungssätze feststehenden Strahlungsgesetze langer Wellen. Dadurch wird zugleich eine Probe auf die Zulässigkeit der genannten Grundannahme gemacht.

## II. Ableitung des Verteilungsgesetzes der Vereinsgeschwindigkeiten aus den Strahlungsgesetzen langer Wellen.

§ 6.2) Die von den Leitungselektronen ausgesandte langwellige Strahlung werde der Einfachheit halber unter der bekannten Annahme berechnet, daß der betrachtete Leiter eine unendliche ebene im leeren Raume stehende Platte von makroskopisch verschwindend geringer Dicke bilde. Die Platte stehe senkrecht zur $x$-Richtung, ihre Dicke sei $dx$. Von einem selbständigen Elektronenverein, der gerade das zur Flächeneinheit der Platte gehörende Gebiet $V = dx$ erfüllen möge, wird in hinreichend großem in der $x$-Richtung gemessenen Abstande $r$ ein elektrisches Feld erzeugt, dessen $x$-Komponente verschwindet, während die in einer zu $x$ senkrechten festen Richtung $s$ genommene Komponente:

---

1) D. h. mit so großem Krümmungsradius, daß (annähernd) die Abstände benachbarter zur $s$-Richtung senkrechter Querschnitte des Leiters konstant sind und somit Gl. (4a), § 2, und Gl. (8), § 4, geltend bleiben.

2) Die Rechnungen und Überlegungen der §§ 6, 7 und 8 bis Gl. (31) verlaufen im wesentlichen ebenso wie die in den Abschnitten II, III und IV bis Gl. (26) der in der Einleitung angeführten Arbeit der Verf.s (Ann. d. Phys. 65. S. 726ff.), nur tritt an die Stelle der Geschwindigkeitskomponente $\mathfrak{v}_s$ eines einzelnen Elektrons jetzt, infolge der Berücksichtigung der Abhängigkeit der Elektronen voneinander die Summe $\Sigma\,\mathfrak{v}_s$ oder genauer die mittlere Geschwindigkeitskomponente $s'$.

(14) $$\mathfrak{E}_z = \frac{e \Sigma \dot{\mathfrak{v}}_z}{r c^2}$$

ist. Es bezeichnet $c$ die Lichtgeschwindigkeit und $\Sigma \dot{\mathfrak{v}}_z$ die Summe über die $z$-Komponenten aller Beschleunigungen der Vereinselektronen. Die Einzelwerte von $\dot{\mathfrak{v}}_z$ in ihr sind wegen der gewählten Anordnung ($x \parallel r \rightarrow \infty$, $dx \rightarrow 0$) alle gleichzeitig zu nehmen.

Der von der Flächeneinheit ausgehende, zu einer Polarisationsrichtung gehörende Energiestrom in der $x$-Richtung ist gemittelt über die Zeit $t$ bis $t + T$ nach (14):

(15) $$\mathfrak{S}_x = \frac{e^2}{4 \pi c^3 r^2} \cdot \frac{1}{T} \int\limits_t^{t+T} (\Sigma \dot{\mathfrak{v}}_z)^2 \, dt.$$

Er addiert sich einfach zu den von den anderen *selbständigen* Elektronenvereinen der Platte ausgesandten Energieströmen. Für die von den einzelnen Elektronen ausgestrahlten Energiemengen gilt das gleiche nur für den Fall, daß ihre Beschleunigungen $\dot{\mathfrak{v}}_z$ unabhängig voneinander sind, d. h. daß jeder für sich einen selbständigen Elektronenverein bildet.

Während der Zeit $t$ bis $t + T$ sei nach Fourier zerlegt:

$$\Sigma \dot{\mathfrak{v}}_z = \int\limits_0^\infty dw \, C_w' \cos (\omega t - \vartheta_w')$$

und die Geschwindigkeitssumme:

$$\Sigma \mathfrak{v}_z = \int\limits_0^\infty dw \, C_w \cos (\omega t - \vartheta_w) .$$

Dann ist bekanntlich:

$$\int\limits_t^{t+T} (\Sigma \mathfrak{v}_z)^2 \, dt = \pi \int\limits_0^\infty dw \, C_w'^2$$

und wegen $\Sigma \dot{\mathfrak{v}}_z = \frac{d}{dt} (\Sigma \mathfrak{v}_z)$:

$$C_w' = w \, C_w .$$

Hiermit wird, spektral zerlegt, die auf die Einheit des körperlichen Winkels bezogene Intensität der Gesamtstrahlung einer Polarisationsrichtung:

(16) $$\mathfrak{S}_x \cdot r^2 = \int\limits_0^\infty dw \cdot \frac{e^2}{4 c^3} \cdot \frac{w^2 \cdot C_w^2}{T} .$$

Für hinreichend lange Wellen,

$$w < 1/T\,, \tag{17}$$

ist bei Vernachlässigung von $w^2\,T^2$ gegen 1:

$$A_w = \frac{1}{\pi}\int\limits_t^{t+T} dt\,\Sigma\mathfrak{v}_s\cdot\cos wt = \frac{1}{\pi}\int\limits_t^{t+T}\Sigma\mathfrak{v}_s\cdot dt\,,$$

$$B_w = \frac{1}{\pi}\int\limits_t^{t+T} dt\,\Sigma\mathfrak{v}_s\cdot\sin wt = \frac{1}{\pi}\int\limits_t^{t+T}\Sigma\mathfrak{v}_s\cdot wt\cdot dt$$

und wenn man die von $t$ bis $t+T$ in der $s$-Richtung von einem Leitungselektron zurückgelegte Strecke $\int\limits_t^{t+T}\mathfrak{v}_s\,dt$ mit $\Delta s$ und das Zeitmittel $\frac{1}{T}\cdot\int\limits_t^{t+T} s\,dt$ seiner $s$-Koordinate mit $s_m$ bezeichnet:

$$A_w = \frac{\Sigma\Delta s}{\pi}\,,\qquad B_w = \frac{wT}{\pi}\,\Sigma\{s(T) - s_m\}\,.$$

Das Amplitudenquadrat $C_w{}^2 = A_w{}^2 + B_w{}^2$ unterliegt hiernach infolge der unregelmäßigen Bewegungen des Elektronenvereins zeitlichen Schwankungen, die sich indessen durch Mitteln nach der Zeit $t$ bei festgehaltenem $T$ herausheben müssen. Dabei verschwindet nach (17) $B_w{}^2$ gegen $A_w{}^2$ wie $w^2\cdot T^2$ gegen 1, da $(\Sigma\{s\,(T) - s_m\})^2$ im Mittel nicht von höherer Größenordnung als $(\Sigma\,\Delta\,s/\pi)^2$ sein kann. So ergibt sich als mittlere spektrale Strahlungsintensität der Frequenz $w$ nach (16):

$$E_w = \frac{e^2}{4\pi^2\cdot c^3}\cdot\frac{w^2}{T}\,\overline{(\Sigma\Delta s)^2}\,. \tag{18}$$

Da $\Sigma\,\Delta\,s = \int\limits_t^{t+T}\Sigma\,\mathfrak{v}_s\,dt$, so ist:

$$(\Sigma\Delta s)^2 = \int\limits_t^{t+T} dt\int\limits_t^{t+T} dt'\,\Sigma\mathfrak{v}_s\cdot\Sigma\mathfrak{v}_s'\,,$$

wenn $\mathfrak{v}_s$ und $\mathfrak{v}_s'$ die Werte von $\mathfrak{v}_s$ zu den Zeiten $t$ und $t'$ bezeichnen.

Mit den neuen Integrationsveränderlichen:

$$\tau = t' - t \quad\text{und}\quad \varrho = t' + t \tag{19}$$

wird das Zeitmittel:

$$(20)\qquad \overline{(\Sigma \Delta s)^2} = \int\limits_0^T d\tau \, \overline{\int\limits_{t+\tau}^{t+2T-\tau} d\varrho \, \Sigma \mathfrak{v}_s \cdot \Sigma \mathfrak{v}_s'} \, ,$$

wo rechts nur über das innere, allein von $t$ abhängige Integral zu mitteln ist. Dieses ergibt dabei wegen (19) offensichtlich das mit dem Integrationsbereiche $2(T-\tau)$ malgenommene Zeitmittel von $\Sigma \mathfrak{v}_s \cdot \Sigma \mathfrak{v}_s'$. Nun ist ausgedrückt durch die mittlere Geschwindigkeit $s'$ des Elektronenvereins

$$\Sigma \mathfrak{v}_s \, \Sigma \mathfrak{v}_s' = N^2 \cdot s'(t) \cdot s'(t+\tau)$$

und für das Zeitmittel hiervon bereits der Ausdruck (5) aufgestellt. Setzt man diesen in (20) und (20) in (18) ein, so erhält man:

$$E_w = \frac{e^2 \cdot N^2}{2\pi^2 \cdot c^3} \cdot w^2 \int\limits_0^T d\tau \left(1 - \frac{\tau}{T}\right) \int\limits_{-\infty}^{\infty} ds' \cdot w(s') \cdot \mu(s', \tau) \cdot s'^2$$

und nach Umkehrung der Integrationsfolge:

$$(21)\qquad E_w = \frac{e^2 \cdot N^2}{2\pi^2 \cdot c^3} \cdot w^2 \int\limits_{-\infty}^{\infty} ds' \cdot w \cdot s'^2 \int\limits_0^T d\tau \left(1 - \frac{\tau}{T}\right) \mu(s', \tau).$$

Es sei $\tau_m$ eine Zeitspanne, innerhalb deren die Geschwindigkeitsnachwirkung $\mu$ für alle in Betracht kommenden Werte von $s'$ so weit verschwindet, daß man den mittleren Weg:

$$(22)\qquad L(s') = s' \cdot \int\limits_0^{\infty} \mu \, d\tau = s' \cdot \int\limits_0^{\tau_m} \mu \, d\tau$$

setzen darf. Macht man dann

$$(23)\qquad T > \tau_m \, ,$$

so wird schließlich aus (21):

$$(24)\qquad E_w = \frac{e^2 \cdot N^2}{2\pi^2 \cdot c^3} \cdot w^2 \int\limits_{-\infty}^{\infty} ds' \cdot w \cdot s' \cdot L$$

mit um so größerer Genauigkeit, je schärfer die Bedingungen (23) und (17) erfüllt sind, die sich in die eine Frequenzbedingung:

$$(25)\qquad w < (1/T) < 1/\tau_m$$

zusammenfassen lassen.

Nach (22) und (12) muß $w$ bei festgesetzter Genauigkeit im allgemeinen um so kleiner gewählt werden, je größer die Leitfähigkeit ist.[1])

§ 7. Das Absorptionsvermögen der betrachteten Metallplatte für hinreichend lange senkrecht auftreffende Wellen ist in bekannter Weise[2]) durch die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ ausgedrückt:

$$A = -\frac{4\pi}{c}\,\varkappa\,dx\,. \tag{26}$$

Setzt man für $\varkappa$ den Ausdruck (12) ein und wählt wie bei der Berechnung der Ausstrahlung die zu einem Elektronenverein gehörende Plattenfläche zur Flächeneinheit, so daß nach (1) $n_r \cdot dx = N_r$ wird, so folgt:

$$A = -\frac{4\pi}{c}\cdot\frac{e^2 \cdot N_r}{m}\int\limits_{-\infty}^{\infty} ds'\,L \cdot \frac{\partial w}{\partial s'}\,. \tag{27}$$

§ 8. Das **Rayleigh**sche Strahlungsgesetz für lange Wellen:

$$\mathfrak{R}_w = \frac{w^2 \cdot k\,T}{8\pi^3 \cdot c^3} \tag{28}$$

($k$ = **Boltzmann-Planck**sche Konstante, $T$ = Temperatur der Strahlung) ergibt jetzt bei Bestimmung der Intensität $\mathfrak{K}_w$ der schwarzen Strahlung mittels des Kirchhoffschen Satzes:

---

[1]) Von der in diesem Paragraphen benutzten vereinfachenden Annahme, daß der strahlende Leiter eine unendlich dünne Platte bilde, könnte man sich leicht frei machen. Bei beliebiger Gestalt des Leiters und des betrachteten Elektronenvereins in ihm wären zwar $\Sigma\,\dot{\mathfrak{v}}_s$ in (14) und ebenso $\Sigma\,\mathfrak{v}_s$ und $\Sigma\,\mathfrak{v}_s'$ nicht mehr über gleichzeitige Elektronenbeschleunigungen oder -geschwindigkeiten zu bilden, sondern bekanntlich so, daß die verschied[illegible] Latenzzeiten zum (sehr weit entfernten) Aufpunkte ausgeglichen werden, aber für hinreichend lange Wellen kommen in den **Fourier**schen Entwicklungen der angeführten Beschleunigungs- und Geschwindigkeitssummen — die zugleich die Summen der **Fourier**schen Entwicklungen der Einzelbeschleunigungen und -geschwindigkeiten sind — nur die Glieder in Betracht, die sich während einer Zeit von der Größe der vorkommenden Latenzzeitenunterschiede nicht merklich ändern. Diese Unterschiede müssen daher ohne Einfluß auf $E_w$ (für $w \to 0$) bleiben. — Die Absorption der von einem Elektronenverein ausgehenden Strahlung durch die anderen Elektronenvereine des Leiters schwächt ferner das Emissions- und das Absorptionsvermögen des Leiters in gleicher Weise, so daß ihr Verhältnis, auf das allein es im folgenden ankommt, sich nicht ändert.

[2]) Ausführlicher: Verf., a. a. O., S. 730.

(29) $\mathfrak{K}_w = E_w / A$, oder: (29a) $0 = E_w - A \cdot \mathfrak{K}_w$,

aus (27) und (24) die Gleichung:

$$(30) \qquad 0 = \int\limits_{-\infty}^{\infty} d s' \cdot L \left\{ s' \cdot w + \frac{N_f k T}{N^2 \cdot m} \cdot \frac{\partial w}{\partial s'} \right\} .$$

Diese Gleichung bestimmt das Verteilungsgesetz $w(s')$ unter der Voraussetzung, daß sie durch die gleiche Form von $w$ bei allen denkbaren Arten von metallischen Leitern mit verschiedenen Formen der Abhängigkeit des mittleren Weges $L$ von $s'$ erfüllt sei. Dies angenommen, muß im Integranden von (30) der eingeklammerte Ausdruck für alle $s'$ verschwinden, und daraus folgt, wenn man Gleichung (3) hinzuzieht:

$$(31) \qquad w(s') = \sqrt{\frac{N^2 \cdot \beta}{N_f \cdot \pi}} \cdot e^{-\frac{N^2}{N_f} \cdot \beta \cdot s'^2}$$

mit

$$(32) \qquad \beta = \frac{m}{2 k T} ,$$

also die bekannte Maxwellsche Form der Geschwindigkeitsverteilung.

Auch der Parameter $N^2 \cdot \beta / N_f$ von (31) ist, wie er nach der statistischen Mechanik zu erwarten war. Denn führt man die Geschwindigkeitssumme $S'$ und die mittlere Geschwindigkeit $s_f'$ der $N_f$ freien Elektronen gemäß der Voraussetzung des § 1, daß die gebundenen zu $S'$ nichts beitragen, durch:

$$(33) \qquad S' = N \cdot s' = N_f \cdot s_f'$$

in (31) ein, so erhält man für $s_f'$ und $S'$ die Verteilungsgesetze:

$$(34) \qquad w_f(s_f') = \sqrt{\frac{N_f \cdot \beta}{\pi}}\, e^{-N_f \cdot \beta \cdot s_f'^2}$$

und

$$(35) \qquad W_{N_f}(S') = \sqrt{\frac{\beta}{N_f \cdot \pi}}\, e^{-\frac{\beta}{N_f} S'^2} .$$

Hieraus wieder folgt für das mittlere Quadrat von $S'$ gerade der Wert $N_f / 2\beta$, der sich auch aus dem bekannten Mittelwerte $1/2\beta = k\,T/m$ des Quadrats einer einzelnen Geschwindigkeitskomponente der freien Elektronen ergibt, wenn man gemäß der Boltzmannschen[1]) Erweiterung des Maxwellschen Verteilungsgesetzes voraussetzt, daß die Geschwindigkeiten aller freien Elektronen, selbst solcher, die einander starke Beschleunigungen erteilen, statistisch unabhängig voneinander sind, was der Abhängigkeit der Beschleunigungen voneinander natürlich nicht widerspricht.

## III. Die Verteilungsgesetze der Geschwindigkeiten der einzelnen freien Elektronen.

§ 9. Nach der obigen Voraussetzung ist bei Vermehrung der freien Elektronen eines Vereins um eins die Geschwindigkeit des neuen Elektrons statistisch unabhängig von der Geschwindigkeitssumme der übrigen. Hiermit schon läßt sich aus (35) auch das Verteilungsgesetz der Einzelgeschwindigkeiten, $\mathfrak{v}_s$, der freien Elektronen ableiten.

Bei Vermehrung von $N_f$ um 1 geht nämlich (35) über in:

$$W_{N_f+1}(S') = \sqrt{\frac{\beta}{(N_f+1)\pi}} \cdot e^{-\frac{\beta}{N_f+1}\cdot S'^2}. \tag{35a}$$

Da nun jede Geschwindigkeitssumme $S'$ der $N_f + 1$ Elektronen durch das Zusammentreffen irgendeines Wertes $\mathfrak{v}_s$ der Geschwindigkeit des letzten Elektrons mit dem Werte $S' - \mathfrak{v}_s$ der von $\mathfrak{v}_s$ unabhängigen Geschwindigkeitssumme der $N_f$ übrigen Elektronen entsteht, so muß, wenn $f(\mathfrak{v}_s)$ das Verteilungsgesetz der $\mathfrak{v}_s$ bezeichnet:

$$W_{N_f+1}(S') = \int_{-\infty}^{\infty} W_{N_f}(S' - \mathfrak{v}_s) \cdot f(\mathfrak{v}_s) \cdot d\mathfrak{v}_s \tag{36}$$

sein. Setzt man hier die Ausdrücke (35), mit $S' - \mathfrak{v}_s$ statt $S'$, und (35a) ein, so läßt sich leicht ausrechnen, daß diese Gleichung durch:

$$f(\mathfrak{v}_s) = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}}\, e^{-\beta \mathfrak{v}_s^2} \tag{37}$$

erfüllt wird. Das ist nach Form wie Parameter genau das Maxwellsche Verteilungsgesetz für eine Einzelgeschwindigkeitskomponente.

Die Funktion $f$ ist zugleich die einzige, die (36) befriedigt. Denn gäbe es eine zweite $\varphi(\mathfrak{v}_s)$, die dasselbe leistete, so müßte für die Differenz $p = f - \varphi$ nach (36) und (35) identisch in $S'$:

---

[1]) Vgl. L. Boltzmann, Wien. Ber. $63^2$. 397. 1871 und $72^2$. 427. 1875; Enz. Math. Wiss. IV. Nr. 32. S. 15.

$$0 \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{N_f}(S' - \mathfrak{v}_s)^2} \cdot p(\mathfrak{v}_s)\, d\mathfrak{v}_s$$

gelten, oder anders geschrieben:

$$0 \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{N_f}x^2} \cdot p(x + S')\, dx\,.$$

Diese Identität kann aber, da $\beta/N_f \neq 0$ ist, nur für $p \equiv 0$ gelten.

Die angegebene Ableitung von (37) unterliegt indessen einem Einwande. Die in den Ausdrücken der Leitfähigkeit in § 5 und damit auch in (31) enthaltene Voraussetzung eines dauernd gleichbleibenden Verhältnisses von $N_f$ zu $N$ (vgl. S. 199, Anm. 2) wird vermutlich erst mit $N_f \rightarrow \infty$ streng erfüllt. Hierbei wird aber $\beta/N$ zu Null und die letzte Identität zu der Gleichung $\int\limits_{-\infty}^{\infty} p\,(\mathfrak{v}_s)\, d\mathfrak{v}_s = 0$, der $p$ als Differenz zweier Verteilungsfunktionen nach (3) sowieso genügen muß. Immerhin hat sich das Maxwellsche Verteilungsgesetz (37) als das einzige gezeigt, das auf jeden Fall, ohne besondere Hilfsannahmen über die Schwankungen von $N_f$ (mit deren Verschwinden bei endlichem $N_f$ die gegebene Ableitung sofort voll in Kraft träte) mit den Strahlungsgesetzen langer Wellen vereinbar ist.

§ 10. Um bei irgendwie gegebenen Gesetzen der auf die Leitungselektronen von den Körpermolekülen ausgeübten Wirkungen den nach § 5 für die Leitfähigkeit maßgebenden mittleren Weg $L(s')$ eines mit der Anfangsgeschwindigkeit $s'$ bewegten Elektronenvereins auswerten zu können, muß man jedoch das Verteilungsgesetz der Elektronengeschwindigkeiten *bei vorbestimmter Vereinsgeschwindigkeit* $s'$ kennen, während (37) erst den Durchschnitt aus allen zu den verschiedenen Werten von $s'$ gehörenden Verteilungen darstellt.

Man findet das gesuchte Gesetz leicht mittels der in § 8 eingeführten Annahme statistischer Unabhängigkeit aller freien Elektronengeschwindigkeiten voneinander. Ihr zufolge ist die „Wahrscheinlichkeit“ $W$ oder relative Dauer des Zustandes, daß von irgendwelchen

$$\nu = \Sigma\, \nu_h \qquad (h = 1, 2 \ldots)$$

freien Elektronen je $\nu_h$ beliebige eine Geschwindigkeit $\mathfrak{v}_s$ haben, deren Wert in den Bereich $\mathfrak{v}_s^h$ bis $\mathfrak{v}_s^h + d\,\mathfrak{v}_s$ fällt, gleich dem nach (37) zu bestimmenden Produkt $\Pi \{f(\mathfrak{v}_s^h)\,d\,\mathfrak{v}_s\}^{\nu_h}$ aller $\nu$ Einzelwahrscheinlichkeiten mal der Permutationszahl $\nu! / \Pi(\nu_h!)$ und folglich:

$$\ln W = -\beta \Sigma \nu_h \mathfrak{v}_s^{h2} + \nu \ln \left( \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \cdot d\mathfrak{v}_s \right) + \ln(\nu!) - \Sigma \ln(\nu_h!),$$

wobei alle Bereiche $(d\mathfrak{v}_s)$ als gleich groß angenommen sind. (Die Zahl $\nu$ braucht keineswegs groß zu sein.)

Geht man jetzt zu einer anderen Verteilung der $\nu$ Geschwindigkeitskomponenten $\mathfrak{v}_s$ dadurch über, daß man ihre sämtlichen Werte um den gleichen Betrag $\Delta s_f'$ vermehrt, so wächst $\ln W$ um

$$\begin{aligned}\Delta \ln W &= -\beta \Sigma \nu_h \{(\mathfrak{v}_s^h + \Delta s_f')^2 - \mathfrak{v}_{sh}^2\} \\ &= -\beta \Delta s_f' (2 \Sigma \nu_h \mathfrak{v}_s^h + \nu \cdot \Delta s_f').\end{aligned}$$

Hiernach hängt das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten zweier Geschwindigkeitsverteilungen, die sich lediglich durch die Werte:

$$s_f' = \frac{\Sigma \nu_h \mathfrak{v}_s^h}{\nu} \quad \text{und} \quad s_f' + \Delta s_f'$$

ihrer mittleren Geschwindigkeiten unterscheiden, aber die gleiche Verteilung der Abweichungen von diesen Werten zeigen, außer von $\beta$ und der Anzahl $\nu$ der Geschwindigkeiten ebenfalls nur von den beiden mittleren Geschwindigkeiten ab. Folglich verhalten sich die Wahrscheinlichkeiten aller Verteilungen von $\nu$ Geschwindigkeiten $\mathfrak{v}_s$ um einen Mittelwert genau so zueinander wie die Wahrscheinlichkeiten der gleichen Verteilungen um einen beliebigen anderen Mittelwert. Das Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung einer bestimmten Anzahl $\nu$ freier Elektronen mit gegebener mittlerer Geschwindigkeit $s_f'$, das den Durchschnitt aller mit ihren relativen Wahrscheinlichkeiten belasteten Einzelverteilungen bildet, kann demnach nur durch eine Funktion der Abweichung der Einzelgeschwindigkeit vom Mittelwert

$$\varphi(\mathfrak{v}_s - s_f')$$

mit den Parametern $\nu$ und $\beta$ dargestellt werden.

Wendet man dies Ergebnis auf den besonderen Fall einer unendlich kleinen Änderung $ds_f'$ aller $\mathfrak{v}_s$ an, die von einem äußeren elektrischen Felde $\mathfrak{E}_s$ in einem Zeitelement $d\tau$ erzeugt sei, und wählt zugleich die $\nu$ Elektronen so, daß sie die freien Elektronen eines selbständigen Vereins bilden, $\nu = N_f$, *so folgt, daß auch der innere, durch die Verteilung aller Einzelgeschwindigkeiten gegebene Zustand eines Elektronenvereins durch die Wirkung von* $\mathfrak{E}_s$ *während* $d\tau$ *im Durchschnitt* (genommen über unendlich viele unabhängige Vereine) *in derselben Weise verändert wird wie bei einer zufälligen Schwankung von* $s_f'$ *um das gleiche* $ds_f'$. Damit dürfte die grundlegende Annahme des § 4, daß die (mittlere) Nachwirkung der beiden Änderungsweisen von $s_f'$ die gleiche sei, hinreichend gerechtfertigt sein.

§ 11. Die Funktion $\varphi(\mathfrak{v}_s - s_f')$ ist dadurch bestimmt, daß die Gesamtheit der bei den verschiedenen Werten von $s_f'$ auftretenden Einzelgeschwindigkeiten $\mathfrak{v}_s$ die Verteilung (37) zeigen muß, während die relative Häufigkeit der $s_f'$-Werte für Elektronenvereine, $\nu = N_f$, durch (34) gegeben ist.

Es gilt somit, identisch in $\mathfrak{v}_s$:

$$\sqrt{\frac{\beta}{\pi}}\, e^{-\beta \mathfrak{v}_s^2} = \int_{-\infty}^{\infty} d s_f' \cdot \sqrt{\frac{N_f \cdot \beta}{\pi}} \cdot e^{-N_f \cdot \beta s_f'^2} \cdot \varphi(\mathfrak{v}_s - s_f').$$

Diese Gleichung wird erfüllt durch die Funktion:

$$\varphi(\mathfrak{v}_s - s_f') = \sqrt{\frac{N_f \cdot \beta}{\pi (N_f - 1)}}\, e^{-\frac{N_f \beta}{N_f - 1}(\mathfrak{v}_s - s_f')^2} \tag{38}$$

und durch keine zweite, da die Differenz zweier Lösungen nach der in § 9 angewandten Schlußweise verschwinden muß.

Auch bei gegebenem $s_f'$ und damit gegebener Vereinsgeschwindigkeit $s'$ hat also das Verteilungsgesetz der einzelnen Elektronengeschwindigkeiten die Maxwellsche Form; nur liegt der Mittelpunkt der Verteilung natürlich in $\mathfrak{v}_s = s_f'$. Außerdem ist gegenüber dem ohne Nebenbedingung geltenden Gesetz (37) die Streuung (d. h. der mittlere Betrag der Abweichungen vom Mittelwert) im Verhältnis $\sqrt{N_f - 1} : \sqrt{N_f}$ geringer. Für den kleinstmöglichen (festen) Wert 1 von $N_f$ wird die Streuung gleich Null, die Verteilungsfunktion $\varphi$ artet aus. Der einzige Geschwindigkeitswert $\mathfrak{v}_s$ muß eben gleich $s_f'$ sein und die Verteilung (34) der $s_f'$ fällt demgemäß für $N_f = 1$ zusammen mit der Verteilung (37) der $\mathfrak{v}_s$.

## IV. Einführung der Verteilungsgesetze in die Ausdrücke der Leitfähigkeit. Ein Anwendungsbeispiel.

§ 12. Bei gegebenen Gesetzen der Molekülwirkungen auf die Leitungselektronen können nunmehr die allgemeinen Ausdrücke des § 5 für die Leitfähigkeit ausgewertet werden.

Zunächst ist die Verteilungsfunktion (31) der $s'$ oder besser die der $s_f'$, Gleichung (34), in (11) und (12) einzusetzen. Dabei werde zugleich statt des mittleren Weges $L$ aller Vereinselektronen der mittlere Weg $L_f(s_f')$ der freien allein mittels

$$L_f(s_f') = \frac{N}{N_f} \cdot L \tag{39}$$

und mittels (33) seine Ableitung:

$$\frac{\partial L_f}{\partial s_f'} = \frac{\partial L}{\partial s'} \tag{39a}$$

eingeführt. Gemäß der Voraussetzung des § 1 ist hier der Beitrag der gebundenen Elektronen zur Wegsumme gleich Null gesetzt.

Aus (11) wird:

$$\varkappa = n_f \cdot \frac{e^2}{m}\sqrt{N_f \frac{\beta}{\pi}} \int\limits_{-\infty}^{\infty} d s_f' \cdot e^{-N_f \cdot \beta \cdot s_f'^2} \cdot \frac{\partial L_f}{\partial s_f'}, \tag{11a}$$

aus (12):

$$\varkappa = n_f \cdot \frac{e^2}{m} \frac{2}{\sqrt{\pi}} (N_f \cdot \beta)^{3/2} \int\limits_{-\infty}^{\infty} d s_f' \cdot e^{-N_f \cdot \beta \cdot s_f'^2} \cdot s_f' \cdot L_f \tag{12a}$$

und aus (13):

$$\varkappa = n_f \cdot \frac{e^2}{m} \left(\frac{\partial L_{f\infty}}{\partial s_f'}\right)_{s_f'=0} \tag{13a}$$

Es soll jetzt gezeigt werden, daß die Gültigkeit der obenstehenden Gleichungen für $\varkappa$ nicht mehr auf Elektronenvereine beschränkt ist, die groß genug sind, um das früher [durch Gleichung (1)] vorausgesetzte feste Verhältnis von $N_f$ zu $N$ zu gewährleisten; vielmehr ist $N_f$ in (11a) und (12a) nach unten nur noch durch die unvermeidliche Forderung der Selbständigkeit der Elektronenvereine (§ 1) beschränkt[1], vorausgesetzt, daß das Maxwellsche Verteilungsgesetz (37) für die Einzelgeschwindigkeiten der freien Elektronen erfüllt ist und diese Geschwindigkeiten durchweg statistisch unabhängig voneinander sind. Zum Beweise genügt es, die Gleichheit eines der ersten zwei Ausdrücke für $\varkappa$, es sei (12a), mit dem letzten darzutun, da dieser sich nur auf unendliche $N_f$ bezieht und die Verwandlung von (12a) und (11a) nach § 5 nur das, sicherlich eintretende, Verschwinden von $L_f \cdot w_f$ mit $s_f' \rightarrow \infty$ erfordert.[1] Von dem Verteilungsgesetz (37) ausgehend, das theoretisch ohnehin den Strahlungsgesetzen langer Wellen voransteht, gelangt man zunächst, die Unabhängigkeit der Elektronengeschwindigkeiten benutzend, leicht zu den Verteilungsgesetzen (35) und (34) für $S'$ und $s_f'$.[2] Diese Gesetze folgen jetzt aber für ganz beliebige (positive) ganzzahlige $N_f$.

---

[1] Natürlich muß $N_f \geq 1$ sein.

Denkt man sich nun $\nu$ selbständige Elektronenvereine, die in einem bestimmten Augenblick, $t = 0$, je $N_f$ freie Elektronen — bei beliebigen Werten von $N$ — haben und zugleich, in einem hinreichend, wenn auch nur in einer Richtung, ausgedehnten Leiter, zusammen einen großen Verein mit $\nu \cdot N_f$ freien Elektronen bilden, so ist die Geschwindigkeit $\overline{s_f'}$ des großen Vereins zur Zeit $t = 0$ das arithmetische Mittel aus den $\nu$ gleichzeitigen Geschwindigkeiten $s_f'$ der kleinen Vereine und der mittlere Weg $\overline{L_f}\,(\overline{s_f'})$ jenes bei gegebenem $\overline{s_f'}$, gleich dem Mittel aus den $\nu$ mittleren Wegen $L_f\,(s_f')$ dieser[3]), gebildet unter der Bedingung, daß ihre im übrigen beliebigen Anfangsgeschwindigkeiten $s_f'$ den Mittelwert $\overline{s_f'}$ haben. Zur Ausführung dieser Mittelwertbildung über die $L_f$ braucht man also das Verteilungsgesetz der $s_f'$ bei gegebenem $\overline{s_f'}$. Dieses Gesetz ist aus dem ohne Nebenbedingung geltenden Verteilungsgesetz (34) der $s_f'$ ebenso abzuleiten, wie in § 10 und § 11 aus dem Maxwellschen Gesetz (37); das Verteilungsgesetz (38) für $N_f$ Einzelgeschwindigkeiten $\mathfrak{v}$, mit gegebenem

---

[1] Anderenfalls müßte der mittlere Weg $L_f$ mindestens wie $e^{N_f \beta \cdot s_f'^2}$ unendlich werden.

[2] Setzt man in den Integranden von (36) den Ausdruck (35) für die Funktion $W_{N_f}$ ein, so erhält man durch Ausrechnung mittels (37) den entsprechenden Ausdruck für $W_{N_f+1}$. Und da für $N_f = 1$ (35) in (37) übergeht, so ist damit durch vollständige Induktion (35), also auch (34), bewiesen.

[3] Darin, daß jedes $L_f$ nur von dem einen zugehörigen $s_f'$ abhängt, wird die vorausgesetzte Selbständigkeit der $\nu$ einzelnen Vereine wirksam.

Mittelwert $\overline{s_f'}$ abgeleitet wurde, nur ist $N_f$ durch $\nu$, $\mathfrak{v}_s$ durch $s_f'$, $s_f'$ durch $\overline{s_f'}$ und $\beta$ durch $N_f \cdot \beta$ zu ersetzen. So erhält man aus (38) als die gesuchte Verteilungsfunktion:

$$\sqrt{\frac{\nu}{\nu-1} \cdot \frac{N_f \beta}{\pi}} \cdot e^{-\frac{\nu}{\nu-1} N_f \cdot \beta (s_f' - \overline{s_f'})^2}$$

und mit ihr:

$$\overline{L_f}(\overline{s_f'}) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} d s_f' \cdot L_f(s_f') \sqrt{\frac{\nu}{\nu-1} \cdot \frac{N_f \beta}{\pi}} \cdot e^{-\frac{\nu}{\nu-1} N_f \cdot \beta (s_f' - \overline{s_f'})^2} .$$

Hieraus aber folgt, wenn man $\nu$ unendlich werden und damit $\overline{L_f}$ in $L_{f\infty}$ übergehen läßt und die Ableitung nach $\overline{s_f'}$ für $\overline{s_f'} = 0$ bildet, unter Änderung des nunmehr belanglosen Argumentzeichens $\overline{s_f'}$ links in $s_f'$:

$$\left(\frac{\partial L_{f\infty}}{\partial s_f'}\right)_{s_f'=0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (N_f \cdot \beta)^{3/2} \int\limits_{-\infty}^{\infty} d s_f' \cdot e^{-N_f \cdot \beta \cdot s_f'^2} \cdot s_f' \cdot L_f$$

und damit unmittelbar die zu beweisende Gleichheit der Ausdrücke (12a) und (13a).

Man kann offensichtlich von (11a) und (12a) zu den ursprünglichen Gleichungen (11) und (12) mit dem Ausdruck (31) für $w(s')$ allein mittels (33) und (39) zurückkehren. Dabei ist aber folgendes zu beachten. Wenn, bei kleinem $N_f$ und $N$, das Verhältnis der gebundenen zu den freien Vereinselektronen (bei festem $N$) ein schwankendes ist, so kann die Funktion (31), die aus dem Verteilungsgesetz (34) der $s_f'$ durch Verkleinerung aller Argumente in dem gleichen Verhältnis $N_f/N$ und die entsprechende aus (3) folgende Vergrößerung aller Funktionswerte entsteht, nicht mehr allgemein das Verteilungsgesetz der $s'$ darstellen. Das ist besonders deutlich in dem Falle, daß die Wahrscheinlichkeit des gleichzeitigen Gebundenseins aller $N$ Vereinselektronen und damit — wenn Gebundensein Ruhe bedeutet — die Wahrscheinlichkeit des *einen* Wertes Null von $s'$ größer als Null ist. Ebenso würde $L(s')$, mittels (39) aus $L_f(s_f')$ berechnet, nicht mehr allgemein der mittlere Weg eines Vereins von gerade $N$ Leitungselektronen sein; denn $L_f$ gilt für ein bestimmtes $N_f$.

Für hinreichend große Elektronenvereine mit festem $N_f/N$ verschwinden diese Schwierigkeiten und die Gleichungen (11) und (12) mit der Verteilungsfunktion (31) werden den neuen Ausdrücken (11a) und (12a) gleichwertig, wie es (13) zu (13a) stets ist.

§ 13. Als Beispiel für die Anwendung der letzten Gleichungen für $\varkappa$ diene der oft behandelte Fall, daß bei isotroper **Maxwell**scher Geschwindigkeitsverteilung die freien Elektronen jedes Geschwindigkeitsbereichs nach kräftefrei durchlaufenen Wegen, deren mittlere Länge — von den zufälligen Anfangslagen der Elektronen aus gemessen — für alle Geschwindigkeiten die gleiche, $l/2$, ist, Zusammenstöße mit Körpermolekülen erleiden, aus denen sie sofort ($N = N_f$) oder nach irgendwelchen Bindungszeiten ($N > N_f$) ohne Vorzugsrichtung ihrer Geschwindigkeiten hervorgehen.

Sind $\mathfrak{v}_x$ und $\mathfrak{v}_y$ die zu $\mathfrak{v}_s$ senkrechten Geschwindigkeitskomponenten, so fällt bei gegebenem $s_f'$ nach (33) in den Bereich $d\mathfrak{v}_x\, d\mathfrak{v}_y\, d\mathfrak{v}_s$ der Bruchteil:

$$\frac{\beta}{\pi}\sqrt{\frac{N_f\cdot\beta}{(N_f-1)\pi}}\cdot e^{-\frac{N_f}{N_f-1}\beta(\mathfrak{v}_s-s_f')^2-\beta\mathfrak{v}_x^2-\beta\mathfrak{v}_y^2}\, d\mathfrak{v}_x\, d\mathfrak{v}_y\, d\mathfrak{v}_s$$

der freien Elektronen. Die Elektronen dieses Bereichs legen im Mittel den Weg $l/2$ in ihrer Bewegungsrichtung, somit in der $s$-Richtung den mittleren Weg:

$$\frac{l}{2}\,\frac{\mathfrak{v}_s}{v} \qquad \left(v=\sqrt{\mathfrak{v}_x^2+\mathfrak{v}_y^2+\mathfrak{v}_s^2}\right)$$

zurück. Das Gesamtmittel $L_f$ des Weges der freien Elektronen in der $s$-Richtung ist demnach:

$$L_f=\frac{l}{2}\,\frac{\beta}{\pi}\sqrt{\frac{N_f}{(N_f-1)}\cdot\frac{\beta}{\pi}}$$
$$\cdot\int\limits_{-\infty}^{\infty}d\mathfrak{v}_x\int\limits_{-\infty}^{\infty}d\mathfrak{v}_y\int\limits_{-\infty}^{\infty}d\mathfrak{v}_s\cdot\frac{\mathfrak{v}_s}{v}\cdot e^{-\frac{N_f}{N_f-1}\beta(\mathfrak{v}_s-s_f')^2-\beta\mathfrak{v}_x^2-\beta\mathfrak{v}_y^2}.$$

Am einfachsten läßt sich hiermit $\varkappa$ nach (13a) berechnen. Man hat sofort:

$$\left(\frac{\partial L_{f\infty}}{\partial s_f'}\right)_{s_f'=0}=l\cdot\frac{\beta^{3/2}}{\pi^{3/2}}\int\limits_{-\infty}^{\infty}d\mathfrak{v}_x\int\limits_{-\infty}^{\infty}d\mathfrak{v}_y\int\limits_{-\infty}^{\infty}d\mathfrak{v}_s\cdot\frac{\mathfrak{v}_s^2}{v}\cdot e^{-\beta v^2}.$$

Dies geht, da $\mathfrak{v}_s^2$ im Mittel über alle Geschwindigkeitsrichtungen bei gegebenem $v$ gleich $v^2/3$ ist, in eine einfaches

Integral nach $v$ über, das nach einer bekannten Formel[1]) ausgewertet:

$$\left(\frac{\partial L_{f\infty}}{\partial s_f'}\right)_{s_f'=0} = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{\beta}{\pi}}\cdot l$$

ergibt. Hieraus folgt mit (32):

$$\varkappa = \frac{4}{3}\cdot\frac{n_f\cdot e^2\cdot l}{\sqrt{2\pi m k T}},$$

wie bereits von H. A. Lorentz unter gleichen Voraussetzungen gefunden.[2])

Das beim Einsetzen des Ausdrucks für $L_f$ in (12a) entstehende vierfache Integral läßt sich ebenfalls ohne Schwierigkeit ausführen.[3]) Nach einiger Rechnung erhält man für $\varkappa$ wieder das obenstehende Ergebnis. Damit ist dann zugleich die Unabhängigkeit des Ausdrucks (12a) von der Zahl $N_f$ (zwischen 1 und $\infty$) bestätigt.[4])

*Schluß.* Die Durchrechnung des obigen Beispiels bedeutet, da die zugrunde liegenden Voraussetzungen in der Wirklichkeit anscheinend nicht erfüllt sind, für die vorher abgeleiteten, weit allgemeiner geltenden Ausdrücke der Leitfähigkeit nur eine Probe auf ihre mathematisch formale Richtigkeit. Eine sachliche Bestätigung für sie liegt dagegen in dem oben (§§ 6—9) dargestellten Zusammenhange, der durch sie zwischen den bewährten und wohlbegründeten Gesetzen der Strahlung

---

[1]) Vgl. z. B. L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie I, § 7, Gl. (39).

[2]) H. A. Lorentz, Versl. Amsterdam 13. S. 503. 1905.

[3]) Man integriere nach (unbedenklicher) Veränderung der Integrationsfolge zuerst nach $s_f'$, wobei es praktisch ist, $s_f' = \mathfrak{v}_z/N_f$ als Integrationsveränderliche zu benutzen.

[4]) Für $N_f = 1$ entartet der vorher abgeleitete Ausdruck für $L_f$. Statt seiner findet man, da jetzt $\mathfrak{v}_z = s_f'$ und die Verteilung der Werte von $\mathfrak{v}_x$ und $\mathfrak{v}_y$ durch die Funktion:

$$\frac{\beta}{\pi}e^{-\beta(\mathfrak{v}_x^2+\mathfrak{v}_y^2)}$$

gegeben ist, den Ausdruck:

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} d\mathfrak{v}_x \int\limits_{-\infty}^{\infty} d\mathfrak{v}_y\cdot\frac{\beta}{\pi}e^{-\beta(\mathfrak{v}_x^2+\mathfrak{v}_y^2)}\cdot\frac{l}{2}\,\frac{s_f'}{v} \text{ mit } v = \sqrt{\mathfrak{v}_x^2+\mathfrak{v}_y^2+s_f'^2},$$

der, in (12a) eingesetzt, wieder zu dem früheren Ergebnisse führt. Es besteht also selbst für $N_f = 1$ durchaus keine einfache Beziehung zwischen dem mittleren Vereinswege $L_f(s_f')$ und der „mittleren freien Weglänge“ $l$.

langer Wellen einerseits und der Geschwindigkeitsverteilung (37) der freien Elektronen andererseits hergestellt wird. Dieser Zusammenhang ist fest genug, um eine Bestimmung der Leitfähigkeit durch die genannten Gesetze allein zu tragen. Leitet man nämlich, wie in § 12 (S. 211, Anm. 2) angedeutet, aus dem Maxwellschen Gesetz (37) die Verteilung (34) der $s_r'$-Werte ab und aus ihr mittels (33) die Verteilungsfunktion (31) von $s'$ und setzt diese in den unabhängig von der Darstellung der Leitfähigkeit in § 6 entwickelten Ausdruck (24) von $E_s$ ein, so bestimmen Rayleighsches und Kirchhoffsches Gesetz [(28) und (29)] *eindeutig* das Absorptionsvermögen und damit nach (26) die Leitfähigkeit, natürlich zunächst in der auf dem umgekehrten Wege benutzten Form (12).

Jede Anwendung der neuen Ausdrücke für die Leitfähigkeit zu einer Bestimmung ihrer Abhängigkeit von Temperatur, Stoffbeschaffenheit usw., ebenso wie die Ausdehnung der Theorie auf thermoelektrische oder galvanomagnetische Erscheinungen würde mehr ins einzelne gehende und erst am Erfolg zu bewährende Annahmen über die Wirkungen der Körpermoleküle auf die Leitungselektronen erfordern. Dringender nötig indessen als die Aufstellung solcher Annahmen — an denen es ohnedies nicht mangelt — scheint es mir zu sein, die hier vorgelegte Theorie der Leitfähigkeit an der Erscheinung der Supraleitfähigkeit zu erproben, die am meisten gegen die alles übrige tragende Grundannahme ungeordnet bewegter Leitungselektronen zu sprechen scheint.[1] Eine demnächst erscheinende Untersuchung widerspricht diesem Scheine. Die in ihr aufgestellten notwendigen und hinreichenden Bedingungen der Supraleitfähigkeit geben zugleich feste Richtlinien für den weiteren Ausbau der Anschauungen über den Vorgang der Elektrizitätsleitung durch Elektronen.

Königsberg i. Pr., den 16. November 1923.

---

[1] Vgl. z. B. den Bericht von R. Seeliger, Enz. Math. Wiss. Bd. V, 2. Heft 5. S. 777ff.

(Eingegangen 29. November 1923.)

## 2. *Die Tammannschen Resistenzgrenzen und die Atomverteilung der metallischen Mischkristalle;*

### *von G. Borelius.*

### 1. Einleitung.

Die Einwirkung chemischer Agentien auf metallische Mischkristalle (feste Lösungen), die aus einer angreifbaren und einer nicht angreifbaren Komponente bestehen, ist bekanntlich von Tammann[1]) eingehenden experimentellen Untersuchungen unterworfen worden. Als wichtiges Beispiel eines Teils dieser Untersuchungen geben wir in der Fig. 1 zwei Versuchsreihen über die Auslösung von Silber aus Gold-Silberlegierungen durch kochende Salpetersäure wieder. Die gestrichelte Kurve bezieht sich auf die Kochdauer 9,5 Stunden, die vollgezogene auf 28 Stunden. Im ersten Falle war das Material vorher 41 Stunden, im zweiten Falle 111 Stunden

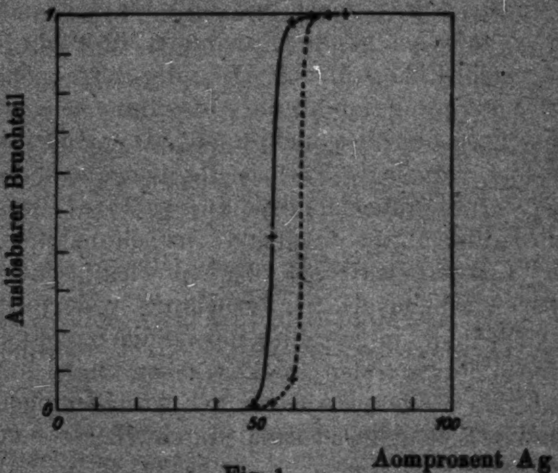


Fig. 1.

---

1) G. Tammann, Die chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkristallreihen und ihre Atomverteilung. Leipzig 1919.

bei 820° getempert. Bei gut getempertem Material tritt bei langer Kochdauer eine deutliche Einwirkungsgrenze bei 50 Atomprozent hervor. Unter derselben wird das Silber fast gar nicht ausgelöst, nach Überschreitung dieser Grenze steigt der auslösbare Bruchteil des Silbers schnell auf 100 Prozent. Aus den Versuchsreihen mit kleinerer Kochdauer meint nun Tammann auch auf die Existenz einer oberen Grenze bei 62,5 Atomprozent schließen zu können. Inwieweit diese Folgerung zwingend ist, muß dahingestellt werden. Im folgenden werden wir mit dem Wort Resistenzgrenze immer die Grenze beginnender Einwirkung verstehen.

Ein zweiter Teil der Tammannschen Untersuchungen beschäftigt sich mit der Einwirkung solcher Agentien, die mit der unedlen Komponente der Legierung unlösliche Verbindungen bilden können. Die chemische Einwirkung macht sich hier durch eine Veränderung der Oberfläche bemerkbar, und man kann durch eine Reihe Legierungen verschiedener Zusammensetzung die Lage der Resistenzgrenze feststellen. Auffällig ist dabei die Tatsache, daß die Resistenzgrenzen fast immer bei oder in der Nähe von entweder 50 oder 75 Atomproz. der unedlen Komponente liegen.

Ähnliche Verhältnisse zeigen sich auch bei den galvanischen Eigenschaften der Mischkristallreihen.

Aus der Existenz der scharfen Resistenzgrenzen zieht nun Tammann zunächst die wichtige Folgerung, daß in den untersuchten Legierungen bei Zimmertemperatur keine merkliche Diffusion stattfindet. Dadurch wird die Anwendbarkeit der thermodynamischen Betrachtungsweise hier ausgeschaltet, und die atomistischen Betrachtungen werden sehr vereinfacht.

Für die atomistische Deutung der Erscheinungen hat Tammann zwei verschiedene Wege versucht, teils unter der Annahme regelloser Verteilung der beiden Atomarten, teils unter der Annahme regelmäßiger Atomverteilung. Da ihm der erste Weg nicht zum Ziele führte, hat er seine weiteren theoretischen Bemühungen hauptsächlich der regelmäßigen Atomverteilung zugewandt.

Wenn ich auch selbst früher[1]) auf Grund thermoelektrischer Erfahrungen bei Mischkristallreihen eine solche regelmäßige Atomverteilung für wahrscheinlich gehalten habe, scheinen mir doch die weiteren Erfahrungen auf diesem Gebiete, die durch die Arbeiten von Sedström[1] gewonnen sind, mehr für die regellose Atomverteilung zu sprechen. Besonders scheint der ausgeprägten Weise, in der die in Mischkristallreihen spärlich vorkommenden Verbindungen in den Konzentrationsdiagrammen gewisser physikalischer Eigenschaften hervortreten, am einfachsten so erklärt werden zu können, daß bei den Verbindungen eine regelmäßige, im allgemeinen aber eine regellose Atomverteilung stattfindet.

---

[1]) G. Borelius, Ann. d. Phys. 53. S. 615. 1917.

Auch die Kristallanalyse durch Röntgenstrahlen scheint zu demselben Resultat zu führen. Eine regelmäßige Atomverteilung, wie sie von Tammann angenommen wird, würde sich durch besondere Reflexe kundgeben. Solche Reflexe sind aber in einfachen Mischkristallreihen noch nicht gefunden worden, obgleich, wie mir durch mündliche Mitteilungen bekannt ist, mehrmals danach gesucht worden ist.

Diese experimentellen Befunde erwecken Zweifel an der Richtigkeit der Tammannschen Behauptung, daß die Resistenzgrenzen nur unter der Annahme regelmäßiger Atomverteilung erklärt werden können. In der Tat ist auch schon von Masing[2] darauf hingewiesen worden, daß die Resistenzgrenzen auch ohne diese Annahme verständlich sein könnten, eine Möglichkeit, der wegen dem experimentelen Stand der Frage das größte Interesse zugewandt werden muß.

Da nun Tammann und Masing bei ihren theoretischen Untersuchungen über die chemische Einwirkung im Falle unregelmäßiger Atomverteilung beide von derselben sehr wahrscheinlichen Vorstellung ausgehen, daß die chemische Einwirkung von der Oberfläche aus, längs der Wege benachbarter unedler Atome in die Legierung hineindringt, und doch auf mathematisch verschiedenem Wege zu diametral verschiedenen Resultaten gekommen sind, habe ich nach der Ursache zu dieser Divergenz gesucht. Dabei hat sich gezeigt, daß gegen die Ausführungen beider Einwände mathematischer Art erhoben werden können, so daß die Frage noch nicht als beantwortet angesehen werden darf. Ich habe deshalb, besonders durch die vielversprechenden Resultate von

---

[1] E. Sedström, Ann. d. Phys. 59. S. 134. 1919. Weitere Untersuchungen werden in der nächsten Zeit erscheinen.

[2] G. Masing, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 118. S. 293. 1921.

Masing angeregt, eine neue Berechnung in näherem Anschluß an die oben erwähnten allgemeinen Anschauungen auszuführen versucht. Um die bedeutenden mathematischen Schwierigkeiten zu vermeiden, ist dabei zunächst der zweidimensionale Fall untersucht worden, teilweise mit der Hilfe von Flächengittermodellen.

## 2. Flächengittermodelle.

Ein quadratisches Gittermodell ist einfach in der Weise erhalten worden, daß die Ecken eines quadratförmig liniierten Papiers mit zwei verschiedenen Zeichen in bestimmtem Mengenverhältnis regellos vermerkt worden sind. Die Auswahl der Zeichen wurde mit der Hilfe von schwarzen (angelassenen) und weißen (natürlichen) Kugellagerkügelchen gemacht. Die Kugeln waren in einem Glasrohr enthalten, das bequem in der Hand gehalten werden konnte. Nach Schütteln wurde das Rohr senkrecht gehalten, und je nachdem eine schwarze oder weiße Kugel in den zugespitzten untersten Teil des Rohres hineinfiel, wurde ein Zeichen der einen oder anderen Art auf dem Papiere aufgetragen. Wegen der verschiedenen Glätte der beiden Kugelarten war das Mengenverhältnis der Zeichen nicht genau durch das der Kugeln bestimmt, sondern mußte nachher berechnet werden.

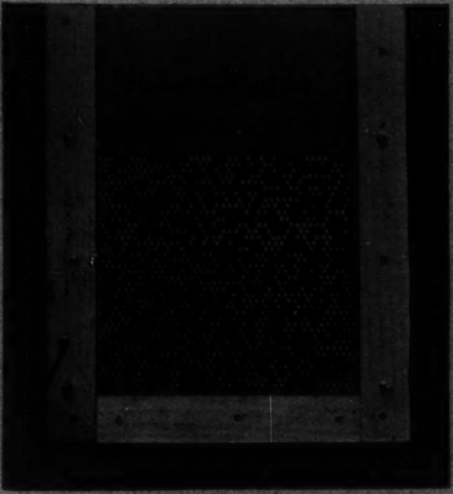


**Fig. 2.**

Ein für ausgedehnte, statistische Untersuchungen bequemeres Modell mit dreieckiger Gitteranordnung wurde mit Hilfe von nebeneinandergeordneten schwarzen und weißen Kugellagerkügelchen erhalten. 1600 Kugeln von etwa 3 mm Durchmesser waren auf einem Brett in einem Rahmen enthalten, der oben mit einem Celluloidblatt geschlossen war. Die Seitenstücken des rektangulären Rahmens hatten einen Abstand von 40,5 Kugeldurchmesser, und es gelang durch vorsichtiges Schütteln nach einiger Übung sehr leicht, die Kugeln in 40 Reihen genau zu ordnen. Fig. 2 zeigt eine solche Anordnung bei gleicher Zahl der schwarzen und weißen Kugeln.

Die Schwankungen der Flächendichte der schwarzen und weißen Kugeln ist bei einem solchen Modelle sehr auffällig. Daß jedoch die Wahrscheinlichkeitsgesetze der vollständigen Unordnung mit guter Annäherung erfüllt sind, ist aber durch reihenweise Zählung der Kugeln, die allein und in Gruppen von zwei und drei Kugeln derselben Art liegen, geprüft worden.

### 3. Bemerkungen zu der Untersuchung von Tammann über die regellose Atomverteilung.[1]

Von der Vorstellung ausgehend, daß die chemische Wirkung längs der Wege benachbarter unedler Atome in einen Mischkristall hineindringt, berechnet Tammann die Zahl der unedlen Atome, die nicht angegriffen werden können, weil sie sich zwischen edlen Atomen in geschützter Stellung befinden. Er nimmt dabei an, daß, wenn 1 unedles Atom durch $s - 1$ edle geschützt wird, 2 durch $2s - 4$, 3 durch $3s - 7$ usw. geschützt werden, und berechnet die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Schutzstellungen aus der Wahrscheinlichkeit der günstigen Komplexe mit 1 edles, $s - 1$ unedle Atome usw. Es ist zu bemerken, daß diese Berechnungsweise bei einem Atomgitter nur dann eindeutig ist, wenn $s - 1$ gleich der Zahl der gleichgestellten Nachbarn eines Atomes ist, so z. B. wenn bei einem einfach kubischen Gitter $s = 7$ ist. Tammann führt die Berechnung für $s = 5$ und $s = 6$ durch. $s = 5$ entspricht nun den Verhältnissen bei einem quadratischen Flächengitter, und wir wollen die Tammannsche Berechnungsweise an diesem Beispiel weiter diskutieren. Unter der Voraussetzung, $p$ und $q$ seien die Molenbrüche der edlen und unedlen Atome ($p + q = 1$), erhält Tammann die Wahrscheinlichkeiten der geschützten unedlen Atome in Gruppen von 1, 2 und 3 zu

$$w_1 = p^4 q, \quad w_2 = p^6 q^2 \quad \text{und} \quad w_3 = p^8 q^3$$

oder z. B. im Falle $p = q = \frac{1}{2}$:

$$w_1 = 0{,}0312, \quad w_2 = 0{,}0039 \quad \text{und} \quad w_3 = 0{,}0005.$$

---

[1] G. Tammann, a. a. O., S. 9.

Die rasche Abnahme dieser Reihe veranlaßt Tammann die weiteren Glieder zu versäumen und die Wahrscheinlichkeit eines unedlen Atoms in geschützter Stellung näherungsweise gleich

$$\Sigma w = w_1 + w_2 + w_3$$

zu setzen.

Eine nähere Prüfung der Sache zeigt nun folgendes. Erstens ist bei Komplexen mit mehr als einem unedlen Atom die Möglichkeit der Orientierung der Komplexe in verschiedenen Richtungen nicht berücksichtigt worden. In Wirklichkeit sollte bei dem Beispiele des quadratischen Flächengitters

$$w_1 = p^4 q, \quad w_2 = 4 p^6 q^2 \quad \text{und} \quad w_3 = 6 p^8 q^3$$

sein, oder für $p = q = \frac{1}{2}$

$$w_1 = 0{,}0312, \quad w_2 = 0{,}0156 \quad \text{und} \quad w_3 = 0{,}0029.$$

Zweitens entspricht $w_3$ nur der Wahrscheinlichkeit eines unedlen Atoms, wenn es eines von drei in eine Reihe gestellten geschützten Atomen ist. Es liegt aber kein logischer Grund vor, nicht auch die Gruppen von drei winkelgestellten Atomen, die von sieben edlen Nachbarn geschützt werden können, mitzurechnen. Die Wahrscheinlichkeit einer Schutzstellung der letzten Art wäre

$$w_3' = 12 p^7 q^3 = 0{,}0117.$$

Wir würden also eine Reihe erhalten, über deren Konvergenz wir gar nichts aussagen dürfen. In der Tat lehrt das Studium der Flächengittermodelle, daß Gruppen mit Hunderten von Atomen vorkommen können, die von einer ungebrochenen Kette aus benachbarten Atomen der anderen Art umschlossen sind. Solche Verhältnisse sind an der Fig. 2 zu sehen, sowie an den späteren Figg. 4a und 4b. Es scheint kaum möglich, eine einfache Definition der Schutzstellung zu finden, die nicht auch diese großen Komplexe gleichzeitig mit den kleinen einschließt. Der Tammannsche Ansatz würde, folgerichtig durchgeführt, zu einem ganz anderen Resultat geführt haben, als das von Tammann erhaltene.

### 4. Bemerkungen zu der Arbeit von Masing.

Masing greift das Problem in anderer Weise an, indem er die Ketten von benachbarten, unedlen Atomen von der Oberfläche aus verfolgt. Gehen von den unedlen Atomen der Oberflächenschichte $N_1$ Wege nach benachbarten unedlen

Atomen der nächsten Schichte, von hier aus $N_2$ Wege zu den nächsten unedlen Atomen in beliebigen Richtungen, nur nicht direkt zurück, von hier aus weiter $N_3$ Wege usw., sucht **Masing** in der Zu- oder Abnahme der $N$ ein Kriterium dafür, ob der Mischkristall chemisch angreifbar oder resistent ist. Die Resistenzgrenze liegt dann bei der Konzentration, für die bei großen $n$ $N_{n+1} = N_n$ ist. Bei der Berechnung der Resistenzgrenze, die **Masing** für den Fall eines einfach kubischen Gitters auf Grund von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen durchführt, ist erstens ein Fehler wahrscheinlichkeitsrechnerischer Art hineingekommen, indem die Wahrscheinlichkeiten für das Vorkommen eines edlen bzw. unedlen Atoms als Nachbar eines unedlen mit den schon erwähnten Bezeichnungen zu

$$\frac{2p}{2p+q} \quad \text{bzw.} \quad \frac{q}{2p+q}$$

berechnet werden, während sie in Wirklichkeit einfach $p$ bzw. $q$ sein sollten. Der Fehler ist mit dem Faktor 2 hineingekommen. Zweitens hat **Masing** nur die Verzweigungen der Ketten und ihr Endigen berücksichtigt. Das Ineinandergreifen der Ketten wird zwar erwähnt, aber, wie es scheint unter der Annahme, daß es auf die Lage der Resistenzgrenzen nicht einwirkt, aus der Rechnung fortgelassen. Diese Annahme trifft aber sicher nicht zu. Berechnet man z. B. nach der Methode von **Masing** die Resistenzgrenzen bei einem quadratischen bzw. dreieckigen Flächengitter, findet man (nach Korrektion für den oben erwähnten Fehler) ihre Lagen bei $q = \frac{1}{3}$ bzw. $q = \frac{1}{5}$, während die Grenze für das Hineindringen der Ketten der einen Atomart, wie wir später sehen werden, in beiden Fällen bei $q = \frac{1}{2}$ liegt.

Betrachten wir die Hypothesen von **Tammann** und **Masing** als Versuche zu angenäherter Lösung des Problems, wie die Ketten benachbarter Atome der einen Art in Mischkristalle mit regelloser Atomverteilung von der Oberfläche aus hineindringen, müssen wir also sagen, daß keiner eine quantitativ befriedigende Annäherung gefunden hat, wenn auch **Masing**, wie wir später bestätigen können, zu einer qualitativ richtigen Auffassung gekommen ist. Eine strengere Lösung des Problems wäre vielleicht möglich auf einem der Wege, die von **Tammann** und **Masing** betreten sind. Doch scheinen die mathematischen Schwierigkeiten dabei sehr groß zu sein.

### 5. Berechnungen für das quadratische Flächengitter.

Wir wollen die Hypothese von der Einwirkung chemischer Agentien auf Mischkristalle, die aus einer edlen und einer unedlen Atomart in regelloser Verteilung aufgebaut sind, in der folgenden Weise formulieren. Ein unedles Atom ist dann in angreifbarer Stellung, wenn es durch eine ununterbrochene Kette benachbarter, unedler Atome mit der Oberfläche in Verbindung steht. Die Anforderungen an die Festigkeit dieser Kette können für verschiedene Mischkristalle und Agentien verschieden sein.

Als einfaches Beispiel nehmen wir das quadratische Flächengitter unter der weiteren Voraussetzung, daß die Kette einfach durch Atome, die längs den Quadratseiten benachbart sind, geschlossen wird. Die Randlinie wählen wir so, daß von einem Punkte im Innern des Gitters eine große Zahl verschiedener Wege über derselben, kleinstmöglichen Zahl von Quadratseiten nach dem Rande führen. Dies wird bei einem diagonal gestellten Rande erfüllt. Als Annäherungsversuch wollen wir dann nur die Wege berücksichtigen, die in möglichst wenigen Schritten nach dem Rande führen, d. h. ohne je einen Schritt nach dem Innern zurückzunehmen. Die diagonalen Atomreihen bezeichnen wir von dem Rande aus mit 1, 2, 3... $n$, $n+1$... Die Wahrscheinlichkeit, in einem Gitterpunkte $n$ter Reihe ein unedles Atom in angreifbarer Stellung zu finden, sei $s_n$. Die Molenbrüche der edlen und unedlen Atome seien wie früher $p$ und $q$.

Wir können dann in der folgenden Weise eine Beziehung zwischen $s_{n+1}$ und $s_n$ aufstellen. Damit ein Atom in der $(n+1)$ten Reihe angreifbar sein soll, muß es zunächst ein unedles Atom sein (Wahrscheinlichkeit hierfür $q$) und weiter müssen die Nachbaratome in der $n$ten Reihe entweder beide in angreifbarer Stellung sein (Wahrscheinlichkeit hierfür $s^2$), oder auch muß das eine angreifbar, das andere nicht angreifbar sein (Wahrscheinlichkeit hierfür $2s\,[1-s]$). Nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung ergibt sich somit die Beziehung

$$(1) \qquad s_{n+1} = q\,[s_n^2 + 2s_n(1-s_n)] = q s_n (2 - s_n)\,.$$

Durch diese Formel und die Randbedingung $s_1 = q$ sind die $s_n$-Werte bestimmt, und es läßt sich zeigen, daß sie mit wachsendem $n$ die Grenzwerte annehmen:

$$s_\infty = 0 \quad \text{für} \quad q < 0{,}5 \tag{2'}$$

und

$$s_\infty = 2 - \frac{1}{q} \quad \text{für} \quad q > 0{,}5\,. \tag{2''}$$

Wir betrachten zuerst den Fall $0 \leqq q < 0{,}5$. Für $s_1 = q$ und alle kleineren positiven $s_n$-Werte gilt

$$0 \leqq q(2 - s_n) \leqq 2q \tag{3'}$$

und also auch

$$0 \leqq q(2 - s_n)\, s_n \leqq 2q\, s_n\,, \tag{3''}$$

oder wegen (1)

$$0 \leqq s_{n+1} \leqq 2q\, s_n\,. \tag{3'''}$$

Die $s_n$ müssen deshalb mit wachsendem $n$ positiv bleiben und wenigstens ebenso schnell abnehmen wie die Glieder einer geometrischen Reihe mit dem Quotienten $2q$ $(< 1)$. Damit ist (2') bewiesen.

Im Falle $0{,}5 < q \leqq 1$ setzen wir

$$\left\{\begin{array}{l} s_1 = q \quad = 2 - \dfrac{1}{q} + \Delta_1 \\ \cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot \\ s_n \quad\;\; = 2 - \dfrac{1}{q} + \Delta_n \\ s_{n+1} = 2 - \dfrac{1}{q} + \Delta_{n+1} \\ \cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot \end{array}\right. \tag{4}$$

und erhalten durch Einsetzen in (1) nach Umformung

$$\Delta_{n+1} = \Delta_n [2(1 - q) - q\Delta_n]\,. \tag{5}$$

Für $\Delta_1$ und alle kleineren positiven $\Delta_n$-Werte gilt

$$0 \leqq 2(1 - q) - q\Delta_n \leqq 2(1 - q). \tag{6'}$$

[Man erhält nämlich durch Einsetzen von $\Delta_1 = q + 1/q - 2$:

$$0 \leqq (1 + q)(1 - q) \leqq 2(1 - q)]\,.$$

Aus (6') folgt

$$0 \leqq [2(1 - q) - q\Delta_n]\Delta_n \leqq 2(1 - q)\,\Delta_n\,, \tag{6''}$$

oder wegen (5)

$$0 \leqq \qquad \Delta_{n+1} \qquad < 2(1 - q)\Delta_n\,.$$

Die $\Delta_n$ müssen also mit wachsendem $n$ positiv bleiben und wenigstens ebenso schnell abnehmen wie die Glieder einer geometrischen Reihe mit dem Quotienten $2(1-q)$ $(<1)$, und wir erhalten aus (4) die Beziehung (2″)

$$s_\infty = 2 - \frac{1}{q},$$

die zu beweisen war.

Aus (2) ergibt sich die Wahrscheinlichkeit, daß ein unedles Atom im Innern des Flächengitters sich in angreifbarer Stellung befindet zu

$$\frac{s_\infty}{q} = 0 \qquad \text{für} \quad q < 0{,}5$$

und

$$\frac{s_\infty}{q} = \frac{2}{q} - \frac{1}{q^2} \quad \text{für} \quad q > 0{,}5\,.$$

Diese Größe ist in der Fig. 3 durch die Kurve *a b c d* als Funktion von $q$ dargestellt worden.

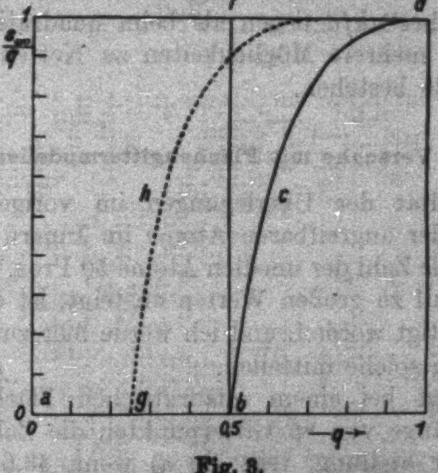


Fig. 3.

Wir haben aber die Berechnung der Zahl der angreifbaren Atome nur näherungsweise durchgeführt, und es fragt sich, wie die Kurve liegen würde, wenn alle möglichen Wege in die Rechnung aufgenommen wären. In der Tat läßt sich nun zeigen, daß wir eine sehr befriedigende Näherung gefunden haben. Die wirkliche Kurve muß zwischen der angenähert berechneten Kurve *abcd* und der gebrochenen Linie *abfd* liegen. Einerseits muß sie nämlich oberhalb *abcd* liegen, weil wir nur einen Teil der angreifbaren Atome mitgerechnet haben. Andererseits muß sie bei $q = 0{,}5$ zu Null gehen, was aus der folgenden Überlegung hervorgeht. Da für $q > 0{,}5$ Ketten aus unedlen Atomen das Gitter beliebig weit durchsetzen, müssen für $q < 0{,}5$ aus Symmetriegründen ebensolche Ketten aus edlen Atomen bestehen. Weit von dem Rande, wo keine Richtung als bevorzugt angesehen werden kann, müssen die Ketten ein Netz bilden, und da ein solches Netz aus der einen Atomart ein ähnliches aus der anderen ausschließt, können bei $q = 0{,}5$, wo völlige Symmetrie in bezug auf beide Atomarten herrschen muß, überhaupt keine Ketten weit vom Rande hervordringen.

Für das Dreieckgitter können ähnliche Überlegungen angestellt werden wie für das quadratische. Man kommt auch hier zu dem Resultat, daß der angreifbare Bruchteil der unedlen Atome im Innern des Gitters durch eine Kurve zwischen *abcd* und *abfd* in der Figur dargestellt wird. Nur muß diese Kurve hier näher *abfd* liegen als beim quadratischen Gitter, weil hier noch mehrere Möglichkeiten zu Kettenverbindungen mit dem Rande bestehen.

### 6. Versuche mit Flächengittermodellen.

Das Resultat der Überlegungen im vorigen Abschnitt, daß die Zahl der angreifbaren Atome im Innern des Flächengitters, wenn die Zahl der unedlen Atome 50 Proz. überschreitet, schnell von Null zu großen Werten ansteigt, ist durch Modellversuche bestätigt worden, und ich werde hier zur Erläuterung der Sache zwei solche mitteilen.

Fig. 4 zeigt bei einem quadratischen Flächengitter mit einer Kantenlänge von 85 Gitterpunkten die Zahl der Atome in angreifbarer Stellung, teils (in *a*) wenn 43,6 Proz. unedle Atome vorhanden sind, teils (in *b*) wenn die übrigen (56,4 Proz.) als unedel betrachtet werden.

Mit dem Kugelgittermodell sind Versuche mit 45, 47,5 und 50 Proz. weißen Kugeln, d. h. 55, 52,5 und 50 Proz. schwarzen, angestellt worden. Bei jeder Einstellung des Gitters ist die Zahl der weißen und schwarzen Kugeln in der 10., 20. und 30. Reihe von oben bzw. unten, die mit dem oberen

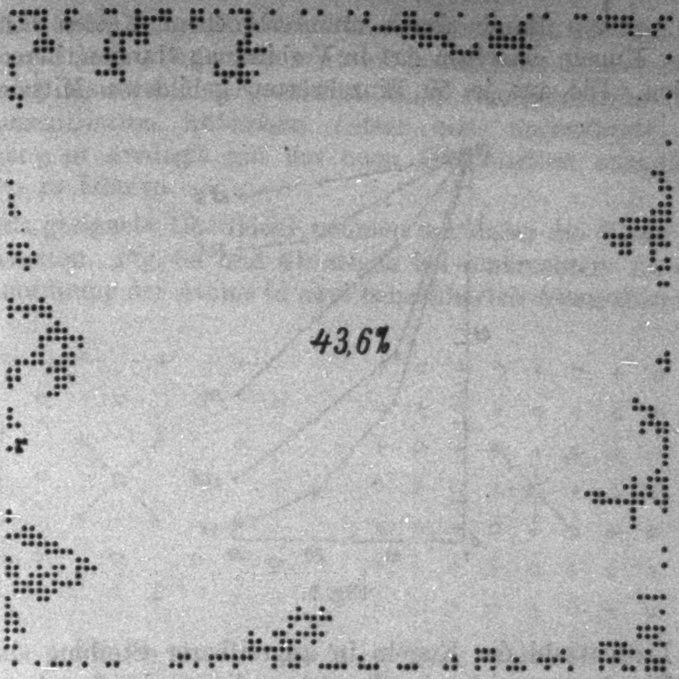


Fig. 4a.

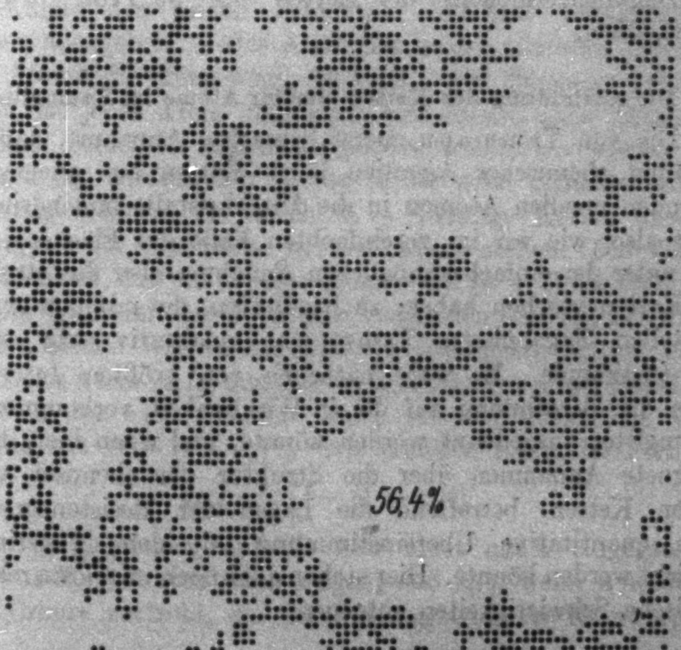


Fig. 4b.

bzw. unteren Rande durch ununterbrochene Ketten benachbarter Kugeln derselben Art in Verbindung standen, berechnet worden. Die aus je 50 Einzelwerten gebildeten Mittelwerte der Prozentzahl der Kugeln in angreifbarer Stellung sind in der Fig. 5 eingezeichnet. Sie geben die starke Zunahme des Eindringungsvermögens der Ketten um 50 Proz. deutlich zu erkennen.

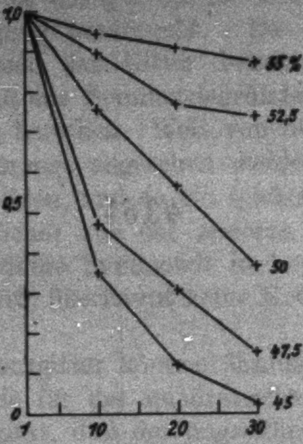


Fig. 5.

### 7. Die Ausbildung der Ketten unedler Atome im Raumgitter.

Die von Tammann zuerst gemachte Annahme, daß die Wirkung chemischer Agentien längs Ketten aus aneinander liegenden unedlen Atomen in die Mischkristalle hineindringen, führt also, wie wir im vereinfachten Falle des Flächengitters und unter der einfachst möglichen Annahme über die Struktur der Ketten gesehen haben, zu Resultaten, die mit den experimentellen Ergebnissen Tammanns qualitativ sehr schön übereinstimmen. Es wäre natürlich von größtem Interesse, wenn die Berechnung auf die in Wirklichkeit vorkommenden Raumgitter ausgedehnt werden könnte, und wenn hier, durch geeignete Annahmen über die Struktur der chemisch wirksamen Ketten, betreffend die Lagen der Resistenzgrenzen auch quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment erreicht werden könnte. Hier stehen aber noch ungelöste mathematische Schwierigkeiten entgegen.

Nur unter der einfachsten Voraussetzung, daß ein einfaches Aneinanderliegen der unedlen Atome genügt, um die chemische Wirkung weiterzuführen, scheint beim raumzentrierten und flächenzentrierten kubischen Gitter eine angenäherte Berechnung in Analogie mit der beim Flächengitter ausgeführt werden zu können.

Als geeignete Oberfläche nehmen wir dabei die Ebene der Kubusseiten. Fig. 6a und 6b zeigen bei senkrechtem Anblick die Anordnung der Atome in zwei benachbarten Atomschichten.

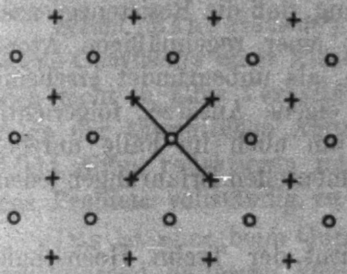


Fig. 6a.

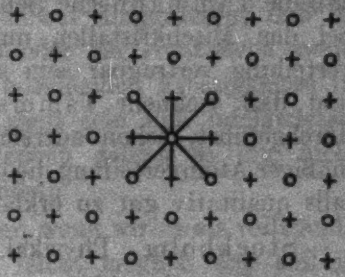


Fig. 6b.

Die Atome der beiden Schichten sind mit verschiedenen Zeichen angegeben. Jedes Atom hat in der nächsten Schichte vier Atome in kürzestem Abstand. Im flächenzentrierten Gitter hat jedes Atom dazu noch vier ebenso nahe Atome in derselben Schichte. Annäherungsweise wollen wir wieder nur die Zahl ($s_n$) der unedlen Atome in der $n$ten Schichte mit in Rechnung nehmen, die durch ($n-1$)-stufige Ketten unedler Atome mit der Oberfläche in Verbindung stehen. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein unedles Atom in der ($n+1$)-ten Schichte in dieser Weise mit der Oberfläche verbunden ist, setzt sich dann aus den beiden Wahrscheinlichkeiten zusammen, daß es selbst ein unedles Atom ist ($q$) und daß wenigstens eines seiner Nachbaratome in der $n$ten Schichte schon mit der Oberfläche Verbindung hat $[1-(1-s_n)^4]$. Wir erhalten somit die Formel:

$$s_{n+1} = q\,(1-(1-s_n)^4)\,.$$

Durch Überlegungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, läßt sich dann zeigen, daß $s_n/q$, wenn $n$ wächst, einer Grenze zustrebt, die durch die gestrichelte Kurve *aghd* in Fig. 8 als Funktion von $q$ dargestellt wird. Die berechnete Resistenzgrenze liegt bei $q = 0{,}25$.

Um zu den beobachteten Resistenzgrenzen bei $q = 0{,}5$ bzw. $q = 0{,}75$ zu gelangen, wird man also jedenfalls eine festere Struktur der die chemische Wirkung fortleitenden Ketten annehmen müssen. Inwieweit vollständige quantitative Übereinstimmung in dieser Weise zu erreichen ist, dürfte erst durch eine ziemlich ausführliche mathematische Untersuchung entschieden werden können.

Zusammenfassend können wir aber schon jetzt sagen, daß die Tammannsche Behauptung, daß die Resistenzgrenzen bei den Mischkristallen nur mit einer regelmäßigen Atomverteilung vertragbar sein sollten, als unbegründet erscheint, und daß vielmehr Tammanns eigene Ansätze, folgerichtig durchgeführt, schon ausreichen, um auch im Falle unregelmäßiger Atomverteilung die experimentellen Erfahrungen jedenfalls qualitativ gut zu erklären.

Stockholm, Physikal. Institut der Techn. Hochschule,
Dezember 1923.

(Eingegangen 12. Dezember 1923.)

# 3. *Die molekulare Rauhigkeit einer ebenen Quecksilberoberfläche;*

## *von Richard Gans.*

---

Schon **Mandelstam**[1]) hat darauf hingewiesen, daß die ebene Oberfläche einer Flüssigkeit oder die Grenzfläche zweier sich nicht in allen Verhältnissen mischenden Flüssigkeiten infolge der thermischen Agitation rauh sein und infolgedessen Licht diffus reflektieren muß. Jedoch gelang es ihm nicht, das Problem vollständig zu behandeln.

Das ist aber beim Quecksilber, wenn wir es als vollständig reflektierend auffassen können[2]), leicht möglich und soll im folgenden durchgeführt werden, während wir uns die Grenzfläche zweier durchsichtigen Medien für später vorbehalten.

Es sei erwähnt, daß nach einer beiläufigen Bemerkung von **Jentzsch**[3]) ein Quecksilberhorizont oder die Oberfläche einer flüssigen Metallegierung tatsächlich diffus reflektiert, so daß man die Stelle, wo ein Lichtbündel auftrifft, recht deutlich sieht, auch dann, wenn sich das Auge weit außerhalb der Einfallsebene befindet.

### § 1. Statistischer Teil.

In dem statistischen Teil unseres Problems können wir uns im wesentlichen an die Ausführungen von **Mandelstam** halten.

Die Quecksilberoberfläche sei die Ebene $z = 0$, falls wir von der Rauhigkeit absehen können, und zwar sei die positive $z$-Achse in die angrenzende Luft gerichtet.

---

1) L. **Mandelstam**, Ann. d. Phys. **41**. S. 609. 1913.

2) Allerdings reflektiert Quecksilber tatsächlich nur ungefähr 75 Proz. der einfallenden Strahlung.

3) F. **Jentzsch**, Ann. d. Phys. **39**. S. 997. 1912.

Infolge der thermischen Agitation wird sich die Oberfläche deformieren, und ihre Punkte werden in einem gegebenen Moment durch eine Gleichung der Form

$$\zeta = \varphi(x, y) \tag{1}$$

angebbar sein.

Die von der Schwere herrührende potentielle Energie, welche dieser Deformation entspricht, ist

$$U_1 = \frac{\delta g}{2} \iint \zeta^2 \, dx \, dy, \tag{2}$$

wo $\delta$ die Dichte, $g$ die Erdbeschleunigung bedeutet.

Ist ferner $\gamma$ die Kapillarkonstante, $dS$ ein Element der deformierten Oberfläche mit der äußeren Normalen $n$, welches $dx\,dy$ zur Projektion auf die Ebene $z = 0$ hat, so ist

$$dS = \frac{dx\,dy}{\cos(n, z)} = dx\,dy \sqrt{1 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)^2},$$

und sind $\frac{\partial \zeta}{\partial x}$, $\frac{\partial \zeta}{\partial y}$ klein gegen 1, so ist die Zunahme der Oberfläche infolge der Deformation

$$\delta\, dS = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)^2\right] dx\,dy,$$

so daß die von der Kapillarkonstanten herrührende potentielle Energie den Wert hat:

$$U_2 = \frac{\gamma}{2} \iint \left[\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)^2\right] dx\,dy. \tag{3}$$

Wir entwickeln nun die Deformation $\zeta$ in dem Quadrate $0 < x < L$; $0 < y < L$ in die folgende Fouriersche Reihe

$$\zeta = \sum_{\varrho=0}^{\infty} \sum_{\sigma=0}^{\infty} B_{\varrho\sigma} \cos\frac{\pi \varrho x}{L} \cos\frac{\pi \varrho y}{L} \tag{4}$$

und bemerken, daß $B_{00} = 0$ ist, da $\bar{\zeta} = 0$ ist.

Setzen wir diesen Wert aus (4) in (2) und (3) ein, so erhalten wir wegen der Orthogonalitätseigenschaften des Kosinus und Sinus

$$U_1 = \frac{\delta g}{2} \cdot \frac{L^2}{4} \sum_{\varrho=0}^{\infty} \sum_{\sigma=0}^{\infty} B_{\varrho\sigma}^2, \tag{5}$$

$$U_2 = \frac{\gamma}{2} \cdot \frac{\pi^2}{L^2} \frac{L^2}{4} \sum_{\varrho=0}^{\infty} \sum_{\sigma=0}^{\infty} (\varrho^2 + \sigma^2) B_{\varrho\sigma}^2. \tag{6}$$

Das Glied mit $B^2_{00}$ ist, wie bemerkt, Null. Die Glieder mit $B^2_{0\sigma}$ und $B^2_{\varrho 0}$ sind doppelt so groß, als in (5) und (6) angegeben ist, doch verzichten wir der einfacheren Schreibweise wegen darauf, das besonders in den Formeln auszudrücken, zumal wir sehen werden, daß eine fehlerhafte Bestimmung einiger Glieder der Reihe auf unser Resultat keinen Einfluß hat.

Nach dem Grundprinzip der Schwankungstheorie ist der Mittelwert jeden Gliedes der die Energie darstellenden Summe

$$U = U_1 + U_2 = \frac{1}{2} \sum_0^\infty \sum_0^\infty \left[\frac{\delta g L^2}{4} + \gamma \frac{\pi^2}{4} (\varrho^2 + \sigma^2)\right] B^2_{\varrho\sigma} \tag{7}$$

gleich $\frac{k T}{2}$, so daß

$$\overline{B^2_{\varrho\sigma}} = \frac{4 k T}{\delta g L^2 + \gamma \pi^2 (\varrho^2 + \sigma^2)} . \tag{8}$$

## § 2. Die Formulierung des optischen Problems.

Eine ebene, linear polarisierte Welle, deren Einfallsebene die $xz$-Ebene sei, wird von der rauhen Oberfläche (1) reflektiert werden, und zwar so, daß der elektrische Vektor in der Luft an der Oberfläche in die Richtung der Normalen fällt, während im Quecksilber kein Feld vorhanden ist, da wir das Metall als vollkommen reflektierend ansehen.

In Formeln:

$$\left\{\begin{array}{ll} & E_y \cos(n,z) - E_z \cos(n,y) = 0 , \\ \text{für } z = \zeta: & E_z \cos(n,x) - E_x \cos(n,z) = 0 , \\ & E_x \cos(n,y) - E_y \cos(n,x) = 0 . \end{array}\right. \tag{9}$$

Nun ist aber bis auf zu vernachlässigende Größen zweiter Ordnung

$$\cos(n,x) = -\frac{\partial \zeta}{\partial x}; \qquad \cos(n,y) = -\frac{\partial \zeta}{\partial y}; \qquad \cos(n,z) = 1 ,$$

also geht (9) über in

$$\left\{\begin{array}{ll} & E_y + E_z \frac{\partial \zeta}{\partial y} = 0 , \\ \text{für } z = \zeta: & E_x + E_z \frac{\partial \zeta}{\partial x} = 0 , \\ & E_x \frac{\partial \zeta}{\partial y} - E_y \frac{\partial \zeta}{\partial x} = 0 . \end{array}\right. \tag{10}$$

Wir zerlegen nun $E$ in die Summe

$$E = E_1 + E_2\,, \tag{11}$$

wo $E_1$ das bekannte Feld bei einer völlig glatten ebenen Oberfläche ist, während $E_2$ das Störungsfeld genannt werden kann.

Für $z = \zeta$ gilt nach dem **Taylorschen** Satze, wenn $\zeta$ als sehr klein gegen die Wellenlänge aufgefaßt werden darf,

$$\left\{\begin{aligned} E_{x_1} &= (E_{x_1})_{z=0} + \left(\frac{\partial E_{x_1}}{\partial z}\right)_0 \zeta = \left(\frac{\partial E_{x_1}}{\partial z}\right)_0 \zeta\,,\\ E_{y_1} &= (E_{y_1})_{z=0} + \left(\frac{\partial E_{y_1}}{\partial z}\right)_0 \zeta = \left(\frac{\partial E_{y_1}}{\partial z}\right)_0 \zeta\,,\end{aligned}\right. \tag{12}$$

da nach den für die ungestörte Welle geltenden Grenzbedingungen $E_{x_1}$ und $E_{y_1}$ für $z = 0$ verschwinden.

Somit folgt aus (10) mit Berücksichtigung von (11) und (12) für $z = 0$:

$$\left\{\begin{aligned} E_{x_2} &= -\frac{\partial E_{x_1}}{\partial z}\zeta - E_{z_1}\frac{\partial \zeta}{\partial x}\,,\\ E_{y_2} &= -\frac{\partial E_{y_1}}{\partial z}\zeta - E_{z_1}\frac{\partial \zeta}{\partial y}\,.\end{aligned}\right. \tag{13}$$

Eigentlich gelten diese beiden Gleichungen für $z = \zeta$, aber da rechts schon Größen erster Ordnung stehen, so dürfen wir sie als für $z = 0$ gültig ansehen.

Sind $\zeta$ und seine Ableitungen nach $x$ und $y$ bekannt, so stehen rechts gegebene Funktionen.

Wir haben also ein periodisches Störungsfeld $E_2$, $H_2$ der zyklischen Frequenz $\nu$ im Luftraume ($z > 0$) zu suchen, welches den **Maxwellschen** Gleichungen und den Grenzbedingungen (13) für $z = 0$ genügt sowie im Unendlichen stärker als $1/r$ verschwindet.

Der Eindeutigkeitsbeweis läßt sich in bekannter Weise leicht führen, wenn wir der Luft eine wenn auch geringe Absorption (d. h. elektrische Leitfähigkeit $\varkappa$) zusprechen, die sie ja auch tatsächlich hat. Nachträglich dürfen wir dann zur Grenze $\varkappa = 0$ übergehen, da wir praktisch das Feld nur in so kleinen Abständen von dem beleuchteten Teile der Oberfläche beobachten, daß diese Absorption noch nicht zur Geltung kommt. Dieser Kunstgriff ist notwendig, da bei völligem Fehlen von Absorption zwar die Felder im Unendlichen verschwinden (nämlich wie $1/r$), aber die Gesamtstrahlung durch die unendlich große Halbkugel endlich wäre.

Wir nehmen also an, daß es zwei verschiedene periodische Lösungen des Störungsproblems der Frequenz $\nu$ gebe, deren Differenzenfeld wir mit $e, h$ bezeichnen.

Dann gilt

$$c \operatorname{rot} h = \varepsilon \frac{\partial e}{\partial t} + 4\pi \varkappa e, \tag{14a}$$

$$-c \operatorname{rot} e = \frac{\partial h}{\partial t}, \tag{14b}$$

und für $z = 0$:

$$e_x = 0; \quad e_y = 0. \tag{15}$$

Außerdem werden $e$ und $h$ im Unendlichen stärker als $1/r$ verschwinden.

Der Energiesatz liefert für den positiven Halbraum

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \varkappa \int e^2 d\tau = \int s_n do. \tag{16}$$

Hier ist $W$ die dem Differenzenfeld entsprechende elektromagnetische Energie, $s = \frac{c}{4\pi}[e, h]$ sein Strahlungsvektor.

Die rechte Seite verschwindet aber wegen der Grenzbedingungen (15) sowie der für $r = \infty$ gültigen Bedingungen.

Integriert man (16) bezüglich der Zeit über eine ganze Periode, so ergibt sich im ganzen Raume für alle Zeiten $e = 0$, also muß nach (14b) $h$ von der Zeit unabhängig sein, kann also höchstens das stationäre Magnetfeld von Strömen und magnetischen Mengen sein, die sich im negativen Halbraume befinden. Schließen wir somit konstante Glieder in den periodischen Lösungen aus, so ist das Störungsfeld tatsächlich eindeutig bestimmt.

Wir können uns mit einer Lösung $E_2, H_2$ für nicht absorbierende Luft ($\varkappa = 0$) begnügen, die praktisch allein interessiert, wenn diese auch der Bedingung im Unendlichen widerspricht; denn ersetzen wir in dieser Lösung die reelle Dielektrizitätskonstante $\varepsilon$ durch die komplexe $\varepsilon = \frac{4\pi\varkappa}{\nu} i$, so gilt die neue Lösung für nicht verschwindende $\varkappa$ und genügt allen Bedingungen, ist also *die* Lösung des Systems und bleibt es im Grenzfalle $\varkappa = 0$.

## § 3. Die Lösung der Gleichungen.

Trennen wir von $E_{x_3}$ und $E_{y_3}$ den Faktor $e^{i\nu t}$ ab und setzen

$$\frac{\nu}{c} = \frac{2\pi}{\lambda} = m \tag{17}$$

($\lambda$ Wellenlänge), so genügen beide Komponenten bekanntlich der partiellen Differentialgleichung

$$\Delta V + m^2 V = 0. \tag{18}$$

Setzen wir nun $E_{x_3}$ und $E_{y_3}$, die nur für $z > 0$ von Null verschieden sind, als ungerade Funktionen in den negativen Halbraum fort, so erleiden sie an der Ebene $z = 0$ die Sprünge

$$\left\{\begin{aligned} E_{x_3}^{+} - E_{x_3}^{-} &= 2\,E_{x_3}^{+}, \\ E_{y_3}^{+} - E_{y_3}^{-} &= 2\,E_{y_3}^{+}, \end{aligned}\right. \tag{19}$$

während die Differentialquotienten nach $z$ (d. h. nach der Normalen der Ebene $z = 0$) für $z = 0$ stetig bleiben.

Wir haben also eine Lösung von (18) zu suchen, die im ganzen Raum stetig ist, überall stetige Ableitungen hat, im Unendlichen wie $1/r$ verschwindet und für $z = 0$ einen gegebenen Sprung $V^{+} - V^{-} = 2\,V^{+}$ erleidet.

Das ist aber nach dem Greenschen Satze die Funktion

$$\left\{\begin{aligned} V &= \frac{1}{4\pi}\iint (V^{+} - V^{-})\,\frac{\partial}{\partial \zeta}\left(\frac{e^{-imr}}{r}\right) d\xi\, d\eta \\ &= \frac{1}{2\pi}\iint V^{+}\,\frac{\partial}{\partial \zeta}\left(\frac{e^{-imr}}{r}\right) d\xi\, d\eta. \end{aligned}\right. \tag{20}$$

Fügen wir jetzt den abgetrennten Faktor $e^{i\nu t}$ wieder hinzu, führen rechts anstatt $V^{+} e^{i\nu t} = E_{x_3}^{+}$ die Größe $\frac{\partial E_{x_3}^{+}}{\partial t}$ durch die Beziehung $E_{x_3}^{+} = \frac{1}{i\nu}\,\frac{\partial E_{x_3}^{+}}{\partial t}$ ein, ersetzen[1] $\frac{\partial}{\partial \zeta}$ durch $-\frac{\partial}{\partial z}$, so ergibt sich

$$E_{x_3} = \frac{i}{2\pi\nu}\,\frac{\partial^2}{\partial z\,\partial t}\int E_{x_3}^{+}\,\frac{e^{-imr}}{r}\,do,$$

wo $do = d\xi\, d\eta$ ein Element der Ebene $z = 0$ bedeutet.

---

[1] In (20) bedeutet vorübergehend $\zeta$ die Normale der Ebene $z = 0$, d. h. wir setzen $r^2 = (x - \xi)^2 + (y - \eta)^2 + (z - \zeta)^2$. Dieses $\zeta$ ist also nicht zu verwechseln mit der $z$-Koordinate der rauhen Fläche, die wir in den §§ 1 und 2 ebenso bezeichnet haben.

Dieser Ausdruck ist aber nach (17) identisch mit

$$E_{x_2} = \frac{ic}{2\pi\nu} \cdot \frac{1}{c} \frac{\partial^2}{\partial z\, \partial t} \int \frac{E^+_{x_1}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}\, d o. \tag{21}$$

Ebenso ist

$$E_{y_2} = \frac{ic}{2\pi\nu} \cdot \frac{1}{c} \frac{\partial^2}{\partial z\, \partial t} \int \frac{E^+_{y_1}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}\, d o. \tag{22}$$

Hier sind unter dem Integralzeichen für $E^+_{x_1}$ und $E^+_{y_1}$ die gegebenen Werte aus (13) einzusetzen.

Damit sind die Lösungen für die $x$- und $y$-Komponente der elektrischen Feldstärke des Störungsfeldes gefunden. Wir modifizieren sie noch ein wenig, indem wir folgendermaßen $p_x$ und $p_y$ als Funktionen von $x$, $y$, $t$ definieren.

$$\left\{\begin{aligned} p_x &= -\frac{ic}{2\pi\nu} E^+_{y_1}, \\ p_y &= -\frac{ic}{2\pi\nu} E^+_{x_1}. \end{aligned}\right. \tag{23}$$

Dann nehmen (21) und (22) die Form an:

$$\left\{\begin{aligned} E_{x_2} &= \frac{1}{c} \frac{\partial^2}{\partial z\, \partial t} \int \frac{p_y\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}\, d o, \\ E_{y_2} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial^2}{\partial z\, \partial t} \int \frac{p_x\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}\, d o. \end{aligned}\right. \tag{24}$$

Die $z$-Komponente von $E_2$ sowie die Komponenten von $H_2$ ergeben sich durch folgende Überlegung.

Bekannte Lösungen der Maxwellschen Gleichungen sind folgende beiden Systeme sowie ihre Superpositionen:

$$\text{I.} \left\{\begin{aligned} E_x &= \frac{1}{c} \frac{\partial^2 F_1}{\partial z\, \partial t}; \quad & H_x &= \frac{\partial^2 F_1}{\partial x\, \partial y}, \\ E_y &= 0; & H_y &= \frac{\partial^2 F_1}{\partial y^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 F_1}{\partial t^2}, \\ E_z &= -\frac{1}{c} \frac{\partial^2 F_1}{\partial x\, \partial t}; & H_z &= \frac{\partial^2 F_1}{\partial z\, \partial y}. \\ & & F_1 &= \int \frac{p_y\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}\, d o. \end{aligned}\right. \tag{25}$$

$$(25)\quad \text{II.}\quad \left\{\begin{aligned} &E_x = 0; && H_x = \frac{\partial^2 F_2}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 F_2}{\partial t^2},\\ &E_y = -\frac{1}{c}\frac{\partial^2 F_2}{\partial z\,\partial t}; && H_y = \frac{\partial^2 F_2}{\partial y\,\partial x},\\ &E_z = +\frac{1}{c}\frac{\partial^2 F_2}{\partial y\,\partial t}; && H_z = \frac{\partial^2 F_2}{\partial z\,\partial x}.\\ &\qquad F_2 = \int \frac{p_x\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}\,d\,o. \end{aligned}\right.$$

Die physikalische Bedeutung dieser beiden Systeme ist das Feld magnetischer Dipole, die in der Ebene $z = 0$ so verteilt sind, daß in jedem Flächenelement $d\,o$ sich ein Dipol der Momentkomponenten $p_x\,do$, $p_y\,do$ befindet, und deren Achse, da $p_z = 0$ ist, parallel dieser Ebene gerichtet ist. Wir können $y$ also die Flächendichte des magnetischen Moments oder kurz die Momentendichte nennen.

Durch Vergleich der Systeme (25) mit (23) und (24) ergeben sich nach Einsetzen der Werte (13) in (23) diese Dipolmomente.

Damit ist die allgemeine Lösung des ganzen Störungsfeldes vollständig gefunden.

## § 4. Die Momente der magnetischen Dipole und ihre Strahlung.

Nach (23) und (13) brauchen wir zur Berechnung der Momente der magnetischen Dipole das Feld $E_1, H_1$ der ursprünglichen oder erregenden Welle. Diese sei eben und linear polarisiert, ihre Einfallsebene sei die $xz$-Ebene, so daß $\frac{\partial}{\partial y} = 0$ ist, und der Einfallswinkel sei $\alpha$.

Wir haben zwei Fälle zu unterscheiden.

*Erster Fall.* Die Polarisationsebene steht senkrecht auf der Einfallsebene. Dann gilt für die

$$\begin{array}{l|l} \qquad\qquad\text{einfallende Welle} & \qquad\qquad\text{reflektierte Welle} \\ (26)\left\{\begin{aligned} &E_x = -C\cos\alpha\, q_1; && H_x = 0,\\ &E_y = \quad 0; && H_y = C q_1,\\ &E_z = -C\sin\alpha\, q_1; && H_z = 0 \end{aligned}\right. & \begin{aligned} &E_x = \quad C\cos\alpha\, q_2; && H_x = 0,\\ &E_y = \quad 0; && H_y = C q_2,\\ &E_z = -C\sin\alpha\, q_2; && H_z = 0 \end{aligned} \\ \quad\text{mit} & \\ (27)\quad q_1 = e^{i\nu\left(t - \frac{x\sin\alpha - z\cos\alpha}{c}\right)}. & q_2 = e^{i\nu\left(t - \frac{x\sin\alpha + z\cos\alpha}{c}\right)}. \end{array}$$

Summieren wir diese beiden Wellen, so erhalten wir für $z = 0$

$$(28)\qquad \left\{\begin{aligned} E_{z_1} &= -2C\sin\alpha\, e^{i\nu\left(t-\frac{x\sin\alpha}{c}\right)},\\ \frac{\partial E_{x_1}}{\partial z} &= -2imC\cos^2\alpha\, e^{i\nu\left(t-\frac{x\sin\alpha}{c}\right)},\\ \frac{\partial E_{y_1}}{\partial z} &= 0,\end{aligned}\right.$$

so daß aus (23) und (13) folgt:

$$(29)\qquad \left\{\begin{aligned} p_x &= -\frac{Ci}{\pi m}\sin\alpha\frac{\partial\zeta}{\partial y}e^{i\nu\left(t-\frac{x\sin\alpha}{c}\right)},\\ p_y &= +\frac{C}{\pi}\left[\frac{i}{m}\sin\alpha\frac{\partial\zeta}{\partial x}-\cos^2\alpha\cdot\zeta\right]e^{i\nu\left(t-\frac{x\sin\alpha}{c}\right)}.\end{aligned}\right.$$

*Zweiter Fall.* Die Polarisationsebene liegt in der Einfallsebene. Dann gilt für die

einfallende Welle | reflektierte Welle

$$(30)\left\{\begin{array}{ll|ll} E_x = 0; & H_x = D\cos\alpha\, q_1, & E_x = 0; & H_x = D\cos\alpha\, q_2,\\ E_y = D q_1; & H_y = 0, & E_y = -D q_2; & H_y = 0,\\ E_z = 0; & H_z = D\sin\alpha\, q_1, & E_z = 0; & H_z = -D\sin\alpha\, q_2,\end{array}\right.$$

somit für $z = 0$

$$(31)\qquad \left\{\begin{aligned} E_{z_1} = 0; \qquad \frac{\partial E_{x_1}}{\partial z} &= 0;\\ \frac{\partial E_{y_1}}{\partial z} &= 2imD\cos\alpha\, e^{i\nu\left(t-\frac{x\sin\alpha}{c}\right)}\end{aligned}\right.$$

und nach (23) und (13)

$$(32)\qquad \left\{\begin{aligned} p_x &= -\frac{D}{\pi}\cos\alpha\cdot\zeta e^{i\nu\left(t-\frac{x\sin\alpha}{c}\right)},\\ p_y &= 0.\end{aligned}\right.$$

Die Feldstärken eines magnetischen Dipols vom Moment $\mathfrak{P}$ lauten in großer Entfernung vom Dipol

$$(33)\qquad \mathfrak{E} = \frac{m^2}{r^3}[\mathfrak{P},\mathfrak{r}]; \qquad \mathfrak{H} = \frac{m^2}{r^3}[\mathfrak{r},[\mathfrak{P},\mathfrak{r}]],$$

wo $\mathfrak{P}$ für das Argument $t-\frac{r}{c}$ zu nehmen ist; also ist der Strahlungsvektor

$$\mathfrak{S} = \frac{c}{4\pi}\,\frac{m^4}{r^5}\,\mathfrak{r}[\mathfrak{P},\mathfrak{r}]^2,$$

und der absolute Wert desselben mit Benutzung von (33)

$$S = \frac{c}{4\pi}\mathfrak{H}^2. \tag{34}$$

$\mathfrak{q}$ sei ein Einheitsvektor senkrecht zur Strahlungsrichtung $\mathfrak{r}$. Dann ist nach bekannten vektoranalytischen Regeln[1])

$$\mathfrak{H}_q = (\mathfrak{H}, \mathfrak{q}) = \frac{m^2}{r^3}(\mathfrak{q}, [\mathfrak{r}, [\mathfrak{P}, \mathfrak{r}]]) = \frac{m^2}{r}\mathfrak{P}_q, \tag{35}$$

so daß

$$S_q = \frac{c}{4\pi}\mathfrak{H}_q^2 = \frac{c}{4\pi}\frac{m^4}{r^2}\mathfrak{P}_q^2 \tag{36}$$

die von dem Dipol erzeugte Strahlung ist, welche durch einen Analysator der Polarisationsrichtung $q$ durchgelassen wird.

Die Beobachtungsrichtung sei durch die beiden Winkel $\vartheta$, $\varphi$ festgelegt. $\vartheta$ bedeute den Winkel, welchen diese Richtung mit dem Einfallslot der Quecksilberoberfläche einschließt, $\varphi$ das Azimut gegen die Einfallsebene.

In den Analysator legen wir ein neues rechtwinkliges Koordinatensystem $\xi'$, $\eta'$, $\zeta'$, und zwar so, daß $\zeta'$ die Strahlrichtung hat, d. h. auf den Beobachter zuweist, $\xi'$ horizontal und für den Beobachter nach links verläuft, so daß $\eta'$ schief nach unten gerichtet ist. Dann sind die Richtungskosinus durch folgendes Schema bestimmt.

(37)

| | $x$ | $y$ | $z$ |
|---|---|---|---|
| $\xi'$ | $\alpha_1$ | $\alpha_2$ | $\alpha_3$ |
| $\eta'$ | $\beta_1$ | $\beta_2$ | $\beta_3$ |
| $\zeta'$ | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $\gamma_3$ |

$$\begin{aligned} &\alpha_1 = \sin\varphi, && \beta_1 = \cos\vartheta\cos\varphi, && \gamma_1 = \sin\vartheta\cos\varphi, \\ &\alpha_2 = -\cos\varphi, && \beta_2 = \cos\vartheta\sin\varphi, && \gamma_2 = \sin\vartheta\sin\varphi, \\ &\alpha_3 = 0, && \beta_3 = -\sin\vartheta, && \gamma_3 = \cos\vartheta. \end{aligned}$$

Nach (35) gilt für das von dem Flächenelement $do$ erzeugte diffuse Licht, da $\mathfrak{P} = \mathfrak{p}\,do$ ist,

$$\left\{\begin{aligned} \mathfrak{H}_{\xi'} &= \frac{m^2}{r}p_{\xi'}\left(t - \frac{r}{c}\right)do, \\ \mathfrak{H}_{\eta'} &= \frac{m^2}{r}p_{\eta'}\left(t - \frac{r}{c}\right)do. \end{aligned}\right. \tag{38}$$

---

[1]) Vgl. z. B. **R. Gans**, Einführung in die Vektoranalysis. 4. Aufl. S. 115 Formeln ($h_3$).

Wir haben also von (29) und (32) die reellen Teile zu nehmen und zu summieren. Sodann haben wir aus $p_x$ und $p_y$ mittels (37) $p_{\xi'}$ und $p_{\eta'}$ zu berechnen, diese für das Argument $t - \frac{r}{c}$ zu bilden und die so erhaltenen Werte in (38) einzusetzen.

So wird

$$(39)\quad \left\{\begin{aligned} p_{\xi'} &= p_x \alpha_1 + p_y \alpha_2 = A_1 \sin\nu\left(t - \frac{\xi \sin\alpha}{c}\right) \\ &\qquad + A_2 \cos\nu\left(t - \frac{\xi\sin\alpha}{c}\right), \\ p_{\eta'} &= p_x \beta_1 + p_y \beta_2 = B_1 \sin\nu\left(t - \frac{\xi\sin\alpha}{c}\right) \\ &\qquad - B_2 \cos\nu\left(t - \frac{\xi\sin\alpha}{c}\right) \end{aligned}\right.$$

mit folgender Bedeutung der $A$ und $B$

$$(40)\quad \left\{\begin{aligned} A_1 &= \frac{C}{\pi m} \sin\alpha\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\cos\varphi + \frac{\partial\zeta}{\partial y}\sin\varphi\right), \\ A_2 &= \frac{1}{\pi}\cos\alpha\cdot\zeta\,(C\cos\alpha\cos\varphi - D\sin\varphi), \\ B_1 &= \frac{C}{\pi m}\sin\alpha\cos\vartheta\left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\cos\varphi - \frac{\partial\zeta}{\partial x}\sin\varphi\right), \\ B_2 &= \frac{1}{\pi}\cos\alpha\cdot\zeta\cos\vartheta\,(C\cos\alpha\sin\varphi + D\cos\varphi). \end{aligned}\right.$$

Wählen wir nun den Ursprung des Koordinatensystems $\xi\,\eta$ in der Ebene $z = 0$ so, daß er mit $do$ zusammenfällt, so dürfen wir innerhalb $do$

$$r^2 = (x-\xi)^2 + (y-\eta)^2 + z^2$$

entwickeln und mit genügender Genauigkeit

$$(41)\quad r = r_0 - \frac{\xi x + \eta y}{r_0}$$

setzen, wo $r_0^2 = x^2 + y^2 + z^2$ bedeutet.

Somit wird

$$(42)\quad \left\{\begin{aligned} &\cos\nu\left(t - \frac{\xi\sin\alpha}{c} - \frac{r}{c}\right) \\ &\qquad = \cos\nu\left[t - \frac{r_0}{c} + \left(\frac{x}{r_0} - \sin\alpha\right)\frac{\xi}{c} + \frac{y}{r_0}\,\frac{\eta}{c}\right] \\ &\qquad = \cos(\tau + \mu\xi + \nu\eta) \end{aligned}\right.$$

mit

$$(43)\quad \begin{cases} \tau = \nu\left(t - \dfrac{r_0}{c}\right), \\ \mu = \dfrac{2\pi}{\lambda}\left(\dfrac{x}{r_0} - \sin\alpha\right) = \dfrac{2\pi}{\lambda}(\sin\vartheta\cos\varphi - \sin\alpha), \\ \nu = \dfrac{2\pi}{\lambda}\,\dfrac{y}{r_0} = \dfrac{2\pi}{\lambda}\sin\vartheta\sin\varphi. \end{cases}$$

Für *do* wählen wir ein sehr kleines Quadrat der Seitenlänge $l$[1], (doch sei $l$ groß gegen $\lambda$), und erhalten nach (38) und (39):

$$(44)\quad \begin{cases} \mathfrak{H}_{\xi'} = \dfrac{m^2}{r}\displaystyle\int_0^l\!\!\int_0^l [A_1 \sin(\tau+\mu\xi+\nu\eta) + A_2\cos(\tau+\mu\xi+\nu\eta)] \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \cdot\, d\xi\, d\eta, \\ \mathfrak{H}_{\eta'} = \dfrac{m^2}{r}\displaystyle\int_0^l\!\!\int_0^l [B_1 \sin(\tau+\mu\xi+\nu\eta) - B_2\cos(\tau+\mu\xi+\nu\eta)] \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \cdot\, d\xi\, d\eta. \end{cases}$$

In diese Gleichungen setzen wir die Werte für die $A$ und $B$ aus (40) ein, nachdem wir $\zeta$ durch die Fouriersche Reihe (4) ausgedrückt haben.

Berücksichtigen wir die Beziehungen (vgl. Einstein, a. a. O.)

$$\int_0^l\!\!\int_0^l \cos(\tau+\mu\xi+\nu\eta)\cos\mu'\xi\cos\nu'\eta\, d\xi\, d\eta = \frac{l^2}{4}\,\frac{\sin\varepsilon}{\varepsilon}\cdot\frac{\sin\varepsilon'}{\varepsilon'}\cos(\tau+\varepsilon+\varepsilon'),$$

$$\int_0^l\!\!\int_0^l \sin(\tau+\mu\xi+\nu\eta)\sin\mu'\xi\cos\nu'\eta\, d\xi\, d\eta = \frac{l^2}{4}\,\frac{\sin\varepsilon}{\varepsilon}\cdot\frac{\sin\varepsilon'}{\varepsilon'}\cos(\tau+\varepsilon+\varepsilon'),$$

$$\int_0^l\!\!\int_0^l \sin(\tau+\mu\xi+\nu\eta)\cos\mu'\xi\sin\nu'\eta\, d\xi\, d\eta = \frac{l^2}{4}\,\frac{\sin\varepsilon}{\varepsilon}\cdot\frac{\sin\varepsilon'}{\varepsilon'}\cos(\tau+\varepsilon+\varepsilon'),$$

wo

$$(45)\quad \begin{cases} \mu' = \dfrac{\pi\varrho}{L}, \qquad \varepsilon = (\mu-\mu')\dfrac{l}{2}, \\ \nu' = \dfrac{\pi\sigma}{L}, \qquad \varepsilon' = (\nu-\nu')\dfrac{l}{2}, \end{cases}$$

---

[1] Wegen dieser Entwicklungen vgl. man A. Einstein, Ann. d. Phys. 33. S. 1275. 1910.

so erhalten wir

$$(46)\quad \left\{\begin{aligned} \mathfrak{H}_{\xi'} &= \frac{m^2}{\pi r}\frac{do}{4}\sum_{\varrho}\sum_{\sigma}\frac{\sin\varepsilon}{\varepsilon}\cdot\frac{\sin\varepsilon'}{\varepsilon'}B_{\varrho\sigma}\cos T \\ &\quad\cdot\Big[C\cos^2\alpha\cos\varphi - D\cos\alpha\sin\varphi \\ &\qquad - \frac{C\pi}{mL}\sin\alpha\,(\varrho\cos\varphi+\sigma\sin\varphi)\Big], \\ \mathfrak{H}_{\eta'} &= \frac{m^2}{\pi r}\frac{do}{4}\sum_{\varrho}\sum_{\sigma}\frac{\sin\varepsilon}{\varepsilon}\cdot\frac{\sin\varepsilon'}{\varepsilon'}B_{\varrho\sigma}\cos T\cos\vartheta \\ &\quad\cdot\Big[-C\cos^2\alpha\sin\varphi - D\cos\alpha\cos\varphi \\ &\qquad - \frac{C\pi}{mL}\sin\alpha\,(\sigma\cos\varphi-\varrho\sin\varphi)\Big]. \end{aligned}\right.$$

$T$ ist hier eine Abkürzung für

$$T = \tau + \varepsilon + \varepsilon' = \nu\left(t - \frac{r_0}{c}\right) + \frac{\mu-\mu'}{2}l + \frac{\nu-\nu'}{2}l\,.$$

Nun ist nach (43) und (45)

$$\varrho = \frac{L}{\pi}\mu' = \frac{L}{\pi}\left(\mu - \frac{2\varepsilon}{\lambda}\right) = \frac{2L}{\lambda}(\sin\vartheta\cos\varphi - \sin\alpha) - \frac{2\varepsilon L}{\pi l},$$

$$\sigma = \frac{L}{\pi}\nu' = \frac{L}{\pi}\left(\nu - \frac{2\varepsilon'}{\lambda}\right) = \frac{2L}{\lambda}\sin\vartheta\sin\varphi - \frac{2\varepsilon' L}{\pi\lambda},$$

also

$$\frac{\pi\varrho}{mL} = \frac{\lambda\varrho}{2L} = \sin\vartheta\cos\varphi - \sin\alpha - \frac{\varepsilon}{\pi}\,\frac{\lambda}{l},$$

$$\frac{\pi\sigma}{mL} = \frac{\lambda\sigma}{2L} = \sin\vartheta\sin\varphi - \frac{\varepsilon'\lambda}{\pi l},$$

oder, da $l$ groß gegen $\lambda$ sein soll, und außerdem nur die Summenglieder zu (46) beitragen, in denen $\varepsilon$, $\varepsilon'$ mäßige Werte haben,

$$(47)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{\pi\varrho}{mL} &= \frac{\varrho\lambda}{2L} = \sin\vartheta\cos\varphi - \sin\alpha, \\ \frac{\pi\sigma}{mL} &= \frac{\sigma\lambda}{2L} = \sin\vartheta\sin\varphi. \end{aligned}\right.$$

Mittels dieser Beziehungen, aus denen noch

$$(47')\quad \varrho^2+\sigma^2 = \frac{4L^2}{\lambda^2}(\sin^2\vartheta + \sin^2\alpha - 2\sin\alpha\sin\vartheta\cos\varphi)$$

folgt, ergeben sich aus (46) folgende quadratische Mittelwerte:

$$(48)\left\{\begin{aligned}
\overline{\mathfrak{H}_{\xi'}^2} &= \frac{m^4}{2\pi^2 r^2}\,\frac{do^2}{16}\sum_\varrho\sum_\sigma \frac{\sin^2\varepsilon}{\varepsilon^2}\,\frac{\sin^2\varepsilon'}{\varepsilon'^2}\,\overline{B_{\varrho\sigma}^2}\\
&\quad\cdot[D\cos\alpha\sin\varphi + C(\sin\alpha\sin\vartheta - \cos\varphi)]^2,\\
\overline{\mathfrak{H}_{\eta'}^2} &= \frac{m^4}{2\pi^2 r^2}\,\frac{do^2}{16}\sum_\varrho\sum_\sigma \frac{\sin^2\varepsilon}{\varepsilon^2}\,\frac{\sin^2\varepsilon'}{\varepsilon'^2}\,\overline{B_{\varrho\sigma}^2}\\
&\quad\cdot[D\cos\alpha\cos\varphi + C\sin\varphi]^2\cos^2\vartheta,\\
\overline{\mathfrak{H}_{\xi'}\mathfrak{H}_{\eta'}} &= \frac{m^4}{2\pi^2 r^2}\,\frac{do^2}{16}\sum_\varrho\sum_\sigma \frac{\sin^2\varepsilon}{\varepsilon^2}\,\frac{\sin^2\varepsilon'}{\varepsilon'^2}\,\overline{B_{\varrho\sigma}^2}\cos\vartheta\\
&\quad\cdot[D\cos\alpha\sin\varphi + C(\sin\alpha\sin\vartheta - \cos\varphi)]\\
&\quad\cdot[D\cos\alpha\cos\varphi + C\sin\varphi].
\end{aligned}\right.$$

Nach (8) und (47′) ist nun

$$(49)\qquad \overline{B_{\varrho\sigma}^2} = \frac{4kT}{\delta g L^2 + \frac{4\pi^2\gamma L^2}{\lambda^2}(\sin^2\alpha + \sin^2\vartheta - 2\sin\alpha\sin\vartheta\cos\varphi)}\,.$$

Ferner nimmt $\varrho$ von einem Glied der Reihe zum nächsten um $\Delta\varrho = 1$ zu. Es ist also nach (45), da $\mu$ bei gegebener Richtung konstant bleibt [vgl. (43)],

$$(50)\qquad \Delta\varepsilon = -\frac{\pi l}{2L}; \qquad \Delta\varepsilon' = -\frac{\pi l}{2L}\,.$$

Beide Größen sind unendlich klein, da $l$ klein gegen $L$ sein soll. Das bedeutet, daß $\varepsilon$ und $\varepsilon'$ sich beim Fortschreiten von einem Glied der Reihen (48) zum nächsten nur unendlich wenig ändern. Ferner ist nach (50)

$$\frac{4L^2}{\pi^2 l^2}\,\Delta\varepsilon\cdot\Delta\varepsilon' = \frac{4L^2}{\pi^2\,do}\,d\varepsilon\cdot d\varepsilon' = 1\,.$$

Mit diesem Faktor dürfen wir also die Reihen (48) multiplizieren und die Summen als Integrale auffassen, die praktisch von $-\infty$ bis $+\infty$ laufen.

Da schließlich

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin^2\varepsilon}{\varepsilon^2}\,d\varepsilon = \pi$$

ist, erhalten wir aus (48) mit Berücksichtigung von (49) und mit Einführung der neuen Konstanten

$$(51)\qquad \varepsilon^2 = \frac{\delta g\lambda^2}{4\pi^2\gamma}$$

(diese Größe $\varepsilon$ hat natürlich nichts mit dem bisher benutzten $\varepsilon$ zu tun)

$$(52)\quad\left\{\begin{aligned}
\overline{\mathfrak{H}^2_{\xi'}} &= \frac{2kT\,do}{\gamma\lambda^2 r^2}\,\frac{[D\cos\alpha\sin\varphi + C(\sin\alpha\sin\vartheta - \cos\varphi)]^2}{\varepsilon^2 + \sin^2\alpha + \sin^2\vartheta - 2\sin\alpha\sin\vartheta\cos\varphi}\,,\\
\overline{\mathfrak{H}^2_{\eta'}} &= \frac{2kT\,do}{\gamma\lambda^2 r^2}\,\frac{[D\cos\alpha\cos\varphi + C\sin\varphi]^2\cos^2\vartheta}{\varepsilon^2 + \sin^2\alpha + \sin^2\vartheta - 2\sin\alpha\sin\vartheta\cos\varphi}\,,\\
\overline{\mathfrak{H}_{\xi'}\mathfrak{H}_{\eta'}} &= \frac{2kT\,do}{\gamma\lambda^2 r^2}\\
&\quad\cdot\frac{[D\cos\alpha\cos\varphi + C\sin\varphi]\cdot[D\cos\alpha\sin\varphi + C(\sin\alpha\sin\vartheta - \cos\varphi)]}{\varepsilon^2 + \sin^2\alpha + \sin^2\vartheta - 2\sin\alpha\sin\vartheta\cos\varphi}\,.
\end{aligned}\right.$$

Wie man aus der Ableitung leicht erkennt, schadet es nichts, was wir bereits in § 1 erwähnten, daß $\overline{B^2_{00}}$, $\overline{B^2_{\varrho 0}}$, $\overline{B^2_{0\sigma}}$ nicht durch (49) richtig ausgedrückt sind, denn das kommt einfach darauf hinaus, daß der sonst konstante Faktor $\overline{B^2_{\varrho\sigma}}$ in der $\varepsilon\varepsilon'$-Ebene auf den Linien

$$\varepsilon = \frac{\pi l}{\lambda}(\sin\vartheta\cos\varphi - \sin\alpha),$$

$$\varepsilon' = \frac{\pi l}{\lambda}\sin\vartheta\sin\varphi$$

tatsächlich unstetig ist. Eine solche Unstetigkeit macht sich aber bei der Integration über die $\varepsilon\varepsilon'$-Ebene nicht geltend.

Es möge jetzt die in (51) eingeführte Größe $\varepsilon^2$ abgeschätzt werden. Es ist

$$\delta = 13{,}55\ \mathrm{g/cm^3};\qquad g = 980{,}6\ \mathrm{cm/sec^2};\qquad \gamma = 490\ \mathrm{g/sec^2}.$$

Somit ergibt sich für

$$\begin{aligned}
\lambda &= 600\ \mu\mu:\quad \varepsilon^2 = 2{,}472\cdot 10^{-9},\\
\lambda &= 400\ \mu\mu:\quad \varepsilon^2 = 1{,}099\cdot 10^{-9},
\end{aligned}$$

d. h. $\varepsilon^2$ ist äußerst klein und nur zu berücksichtigen, wenn der Ausdruck $\sin^2\alpha + \sin^2\vartheta - 2\sin\alpha\sin\vartheta\cos\varphi$ in den Nennern von (52) verschwindet. Das findet aber in der Richtung des regulär reflektierten Strahls statt.

Die Strahlung erhält man aus (52) nach (36), und zwar geben $\frac{c}{4\pi}\overline{\mathfrak{H}^2_{\xi'}}$ und $\frac{c}{4\pi}\overline{\mathfrak{H}^2_{\eta'}}$ die horizontal bzw. vertikal polarisierten Anteile. Dabei ist zu unterscheiden, ob das Primärlicht der Intensität $J_0$ natürlich $\left(\overline{C^2} = \overline{D^2} = \frac{4\pi}{c}J_0;\ \overline{CD} = 0\right)$, oder senkrecht zur Einfallsebene $\left(\overline{C^2} = \frac{8\pi}{c}J_0;\ D = 0\right)$ oder parallel derselben $\left(\overline{D^2} = \frac{8\pi}{c}J_0;\ C = 0\right)$ linear polarisiert ist.

Bemerkenswert ist, daß wegen des äußerst kleinen Wertes von $s^2$ (das $\lambda^2$ proportional ist) die Tyndallstrahlung dem Quadrat der Wellenlänge umgekehrt proportional ist, und nicht, wie in allen sonst bekannten Fällen, der 4. Potenz.

Beobachtet man z. B. in der Hälfte der Einfallsebene, in der sich der regulär reflektierte Strahl befindet ($\varphi = 0$, aber nicht $\varphi = \pi$), und ist das Primärlicht etwa *in* der Einfallsebene linear polarisiert, so ergibt sich für die Intensität des zerstreuten Lichts

$$J = \frac{4 k T J_0 \, d o}{\gamma \lambda^2 r^2} \, \frac{\cos^2 \alpha \cos^2 \vartheta}{s^2 + (\sin \alpha - \sin \vartheta)^2} \,. \tag{53}$$

Man erkennt die sehr schnelle Abnahme der Intensität, wenn man sich von der Richtung des reflektierten Strahls ($\vartheta = \alpha$) entfernt.

Ist dagegen unter denselben Bedingungen das Primärlicht *senkrecht* zur Einfallsebene polarisiert, so erhält man die Formel

$$J = \frac{4 k T J_0 \, d o}{\gamma \lambda^2 r^2} \, \frac{(1 - \sin \alpha \sin \vartheta)^2}{s^2 + (\sin \alpha - \sin \vartheta)^2} \,. \tag{53'}$$

Da man nicht genau in der Richtung des regulär reflektierten Strahls beobachten kann, darf man in diesen Formeln unbedenklich $s = 0$ setzen.

### § 5. Polarisationsanalyse des zerstreuten Lichts.

Um den Polarisationszustand des zerstreuten Lichts festzustellen, erzeugen wir, unter dem Winkel $\psi_0$ gegen die Horizontale geneigt (Fig. 1), eine Phasenverzögerung $\varrho$ mittels eines Babinetschen Kompensators und beobachten durch einen Analysator-Nicol, dessen Polarisationsebene $\pi$ gegen die Horizontale die Neigung $\psi$ besitze.

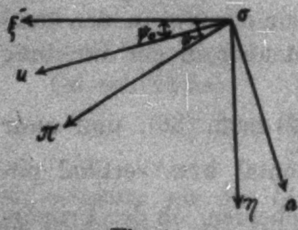


Fig. 1.

Nach den Gleichungen (46) hat $\mathfrak{H}$ die Form

$$\left\{ \begin{aligned} \mathfrak{H}_{\xi'} &= \sum_i M_{1i} \cos(\tau + \beta_i), \\ \mathfrak{H}_{\eta'} &= \sum_i M_{2i} \cos(\tau + \beta_i). \end{aligned} \right. \tag{54}$$

Also wird

$$(55)\quad \begin{cases} \mathfrak{H}_u = \sum\limits_i (\phantom{-}M_{1i} \cos \psi_0 + M_{2i} \sin \psi_0) \cos (\tau + \beta_i - \varrho), \\ \mathfrak{H}_v = \sum\limits_i (-M_{1i} \sin \psi_0 + M_{2i} \cos \psi_0) \cos (\tau + \beta_i). \end{cases}$$

Durch den Analysator geht also die Intensität

$$(56)\quad \begin{cases} J = \dfrac{a_{11} + a_{22}}{2} + \left(\dfrac{a_{11} - a_{22}}{2} \cos 2\psi_0 + a_{12} \sin 2\psi_0\right) \\ \qquad \cdot \cos 2(\psi - \psi_0) + \left(a_{12} \cos 2\psi_0 - \dfrac{a_{11} - a_{22}}{2} \sin 2\psi_0\right) \\ \qquad \cdot \cos \varrho \sin 2(\psi - \psi_0), \end{cases}$$

wenn wir zur Abkürzung setzen

$$(57)\quad \begin{cases} a_{11} = \dfrac{c}{8\pi} \sum\limits_i M_{1i}^2; \qquad a_{22} = \dfrac{c}{8\pi} \sum\limits_i M_{2i}^2; \\ \qquad\qquad a_{12} = \dfrac{c}{8\pi} \sum\limits_i M_{1i} M_{2i}. \end{cases}$$

Diese Intensität ist von der Größe der Phasenverschiebung $\varrho$ ganz unabhängig, wenn wir $\psi_0$ bestimmen durch

$$(58)\qquad \operatorname{tg} 2\psi_0 = \frac{2a_{12}}{a_{11} - a_{22}},$$

d. h.

$$(59)\qquad 2a_{12} = P \sin 2\psi_0; \qquad a_{11} - a_{22} = P \cos 2\psi_0.$$

Dann ergibt sich nämlich

$$(60)\quad \begin{cases} J = \dfrac{a_{11} + a_{22}}{2} + \frac{1}{2} P \cos 2(\psi - \psi_0) \\ \quad = \dfrac{a_{11} + a_{22} - P}{2} + P \cos^2(\psi - \psi_0) = N + P \cos^2(\psi - \psi_0), \end{cases}$$

wenn

$$(61)\qquad N = \frac{a_{11} + a_{22} - P}{2}$$

gesetzt wird. $\psi_0$ ist durch (58) bzw. (59) zweideutig bestimmt. Von diesen beiden Winkeln wählen wir denjenigen, der ein positives $P$ ergibt. Dann stellt (60) die Mischung von natürlichem ($N$) und linear polarisiertem ($P$) Licht dar, und zwar ist die Polarisationsrichtung um $\psi_0$ gegen die Horizontale geneigt.

Aus (59) folgt

$$(62)\quad P^2 = (a_{11} - a_{22})^2 + 4a_{12}^2 = (a_{11} + a_{22})^2 - 4(a_{11} a_{22} - a_{12})^2.$$

Da, wie wir sehen werden, $a_{11}\,a_{22} - a_{12}^2 > 0$ ist, so wird $P < a_{11} + a_{22}$, d. h. $N > 0$.

Nun folgt aus (52), (54) und (57), daß

$$(63)\quad \left\{\begin{aligned} a_{11} &= R'[D\cos\alpha\sin\varphi + C(\sin\alpha\sin\vartheta - \cos\varphi)]^2,\\ a_{22} &= R'[D\cos\alpha\cos\varphi + C\sin\varphi]^2\cos^2\vartheta,\\ a_{12} &= R'[D\cos\alpha\sin\varphi + C(\sin\alpha\sin\vartheta - \cos\varphi)]\\ &\qquad\cdot[D\cos\alpha\cos\varphi + C\sin\varphi]\cos\vartheta \end{aligned}\right.$$

mit

$$(63')\quad R' = \frac{c}{4\pi}\cdot\frac{2kT\,do}{\gamma\lambda^2 r^2}\;\frac{1}{\varepsilon^2 + \sin^2\alpha + \sin^2\vartheta - 2\sin\alpha\sin\vartheta\cos\varphi}.$$

*Erster Fall.* Natürliches Primärlicht.

$$\left(\overline{C^2} = \overline{D^2} = \frac{4\pi}{c}J_0;\quad \overline{CD} = 0.\right)$$

Dann wird

$$(64)\quad \left\{\begin{aligned} a_{11} &= R[\cos^2\alpha\sin^2\varphi + (\sin\alpha\sin\vartheta - \cos\varphi)^2],\\ a_{22} &= R[\cos^2\alpha\cos^2\varphi + \sin^2\varphi]\cos^2\vartheta,\\ a_{12} &= R\sin\alpha\cos\vartheta\sin\varphi(\sin\vartheta - \sin\alpha\cos\varphi) \end{aligned}\right.$$

mit

$$(64')\quad R = \frac{2kTJ_0\,do}{\gamma\lambda^2 r^2}\;\frac{1}{\varepsilon^2 + \sin^2\alpha + \sin^2\vartheta - 2\sin\alpha\sin\vartheta\cos\varphi}$$

und

$$(65)\quad \left\{\begin{aligned} a_{11} + a_{22} &= R\{\cos^2\alpha\cos^2\vartheta + (1 - \sin\alpha\sin\vartheta\cos\varphi)^2\},\\ a_{11}a_{22} - a_{12}^2 &= R^2\cos^2\alpha\cos^2\vartheta\quad(1 - \sin\alpha\sin\vartheta\cos\varphi)^2,\\ P^2 &= R^2[\cos^2\alpha\cos^2\vartheta - (1 - \sin\alpha\sin\vartheta\cos\varphi)^2]^2. \end{aligned}\right.$$

Da aber

$$\cos\alpha\cos\vartheta + \sin\alpha\sin\vartheta\cos\varphi \leqq \cos(\alpha - \vartheta) \leqq 1$$

ist, so ist

$$1 - \sin\alpha\sin\vartheta\cos\varphi \geqq \cos\alpha\cos\vartheta,$$

also

$$P = R\{(1 - \sin\alpha\sin\vartheta\cos\varphi)^2 - \cos^2\alpha\cos^2\vartheta\}$$

und nach (60)

$$(66)\quad \left\{\begin{aligned} J = R\{&\cos^2\alpha\cos^2\vartheta\\ &+ [(1 - \sin\alpha\sin\vartheta\cos\varphi)^2 - \cos^2\alpha\cos^2\vartheta]\\ &\qquad\cdot\cos^2(\psi - \psi_0)\}. \end{aligned}\right.$$

Der Depolarisationsgrad ist

$$\varDelta = \frac{N}{N + P} = \frac{\cos^2\alpha\cos^2\vartheta}{(1 - \sin\alpha\sin\vartheta\cos\varphi)^2}.$$

Beobachtet man insbesondere in der Einfallsebene, so wird $\varphi = 0$ oder $\varphi = \pi$; $a_{12} = 0$; $a_{11} - a_{22} = R\,(\sin\alpha \mp \sin\vartheta)^2$, wo das obere oder untere Zeichen gilt, je nachdem $\varphi = 0$ oder $\pi$ ist; $\psi_0 = 0$, d. h. die Polarisationsrichtung ist horizontal; $\Delta = \frac{\cos^2\alpha\cos^2\vartheta}{(1 \mp \sin\alpha\sin\vartheta)^2}$, und da $\varepsilon^2$ zu vernachlässigen ist, denn man kann ja nicht genau in der Richtung des reflektierten Strahls beobachten, so sind die Intensitäten des natürlichen und des polarisierten Lichts

$$J_N = \frac{2kTJ_0\,do}{\gamma\lambda^2 r^2}\,\frac{\cos^2\alpha\cos^2\vartheta}{(\sin\alpha \mp \sin\vartheta)^2}; \qquad J_P = \frac{2kTJ_0\,do}{\gamma\lambda^2 r^2}. \tag{67}$$

Die Intensität des natürlichen Lichts nimmt schnell ab, wenn man sich von der Richtung des reflektierten Strahls entfernt, die des polarisierten Lichts bleibt dagegen dabei konstant.

*Zweiter Fall.* Senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Primärlicht $\left(D = 0;\ \overline{C^2} = \frac{8\pi}{c}J_0\right)$.

$$\left\{\begin{aligned} a_{11} &= 2R\,(\sin\alpha\sin\vartheta - \cos\varphi)^2,\\ a_{22} &= 2R\sin^2\varphi\cos^2\vartheta,\\ a_{12} &= 2R\,(\sin\alpha\sin\vartheta - \cos\varphi)\sin\varphi\cos\vartheta. \end{aligned}\right. \tag{68}$$

Daraus folgt

$$a_{11}a_{22} - a_{12}^2 = 0; \qquad P = a_{11} + a_{22}; \qquad N = 0.$$

Das zerstreute Licht ist rein linear polarisiert. Seine Intensität ist

$$P = \frac{4kTJ_0\,do}{\gamma\lambda^2 r^2}\,\frac{(\sin\alpha\sin\vartheta - \cos\varphi)^2 + \sin^2\varphi\cos^2\vartheta}{\sin^2\alpha + \sin^2\vartheta - 2\sin\alpha\sin\vartheta\cos\varphi}.$$

In der Einfallsebene wird

$$\psi_0 = 0; \qquad P = \frac{4kTJ_0\,do}{\gamma\lambda^2 r^2}\left(\frac{1 \mp \sin\alpha\sin\vartheta}{\sin\alpha \mp \sin\vartheta}\right)^2. \tag{69}$$

*Dritter Fall.* In der Einfallsebene polarisiertes Primärlicht $\left(C = 0;\ D^2 = \frac{8\pi}{c}J_0\right)$.

$$\left\{\begin{aligned} a_{11} &= 2R\cos^2\alpha\sin^2\varphi,\\ a_{22} &= 2R\cos^2\alpha\cos^2\varphi\cos^2\vartheta,\\ a_{12} &= 2R\cos^2\alpha\sin\varphi\cos\varphi\cos\vartheta. \end{aligned}\right. \tag{70}$$

Da $a_{11}a_{22} - a_{12}^2 = 0$, folgt wieder $N = 0$, d. h. das Licht ist wieder rein polarisiertes der Intensität

$$P = \frac{4kTJ_0\,do}{\gamma\lambda^2 r^2}\,\frac{(1 - \sin^2\vartheta\cos^2\varphi)\cos^2\alpha}{\sin^2\alpha + \sin^2\vartheta - 2\sin\alpha\sin\vartheta\cos\varphi},$$

und bei Beobachtung in der Einfallsebene ergibt sich

$$\psi_0 = \frac{\pi}{2}; \qquad P = \frac{4kTJ_0\,do}{\gamma\lambda^2 r^2}\left(\frac{\cos\vartheta\cos\alpha}{\sin\alpha \mp \sin\vartheta}\right)^2. \tag{71}$$

## § 6. Die gesamte Lichtzerstreuung.

Um die durch die Rauhigkeit der Oberfläche hervorgerufene gesamte Zerstreuung des Lichts, das damit dem regulär reflektierten Strahl entzogen wird, zu bestimmen, müssen wir den Strahlungsvektor $S$ mit $r^2 \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$ multiplizieren und über die Halbkugel integrieren.

Zu dem Zweck bedienen wir uns der Beziehungen (34) und (52), jedoch behandeln wir hier nur den einfachsten Fall, daß der Primärstrahl senkrecht auf die Oberfläche auffällt ($\alpha = 0$) und natürliches Licht ist $\left(\overline{C^2} = \overline{D^2} = \frac{4\pi}{c}J_0;\ \overline{CD} = 0\right)$. Den allgemeineren Fall schief einfallender Strahlen werde ich demnächst an anderer Stelle veröffentlichen.

Aus (52) ergibt sich für die Gesamtzerstreuung

$$\left\{\begin{aligned} Z &= \frac{2kTJ_0\,do}{\gamma\lambda^2}\int_0^{\pi/2}\int_0^{2\pi}\frac{1+\cos^2\vartheta}{\varepsilon^2+\sin^2\vartheta}\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi \\ &= \frac{4\pi kTJ_0\,do}{\gamma\lambda^2}\left(2\ln\frac{2}{\varepsilon}-1\right) = AJ_0\,do\cdot\frac{0{,}3862+c-2\ln\lambda}{\lambda^2}, \end{aligned}\right. \tag{72}$$

wo

$$A = \frac{4\pi kT}{\gamma}; \qquad c = \ln\frac{4\pi^2\gamma}{\delta g}. \tag{73}$$

Wegen der Kleinheit von $\varepsilon$ haben wir Glieder mit $\varepsilon^2$ und $\varepsilon^2\ln\varepsilon$ vernachlässigt und nur Konstante sowie $\ln\varepsilon$ beibehalten.

Auffallend ist die ganz ungewohnte Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Für 18° ergibt sich $A = 1{,}022\cdot 10^{-15}$; $c = 0{,}3757$.

So berechnet sich die folgende Tabelle für die Lichtzerstreuung $\frac{Z}{J_0\,do}$.

| $\lambda$ in $\mu\mu$ | $\frac{Z}{J_0\,do}\,10^6$ | $\frac{Z_1}{J_0\,dv}\,10^8$ | $\frac{Z}{do}:\frac{Z_1}{dv}$ |
|---|---|---|---|
| 600 | 5,785 | 7,556 | 75,90 |
| 500 | 8,410 | 15,89 | 52,96 |
| 400 | 13,42 | 39,59 | 33,90 |
| 300 | 24,52 | 133,7 | 18,34 |

Die durch Zerstreuung bedingte Schwächung des reflektierten Strahls ist unmerklich klein. Die sonst für das Tyndalllicht so typische Absorption der blauen Töne ist hier viel weniger ausgeprägt.

In der dritten Kolonne haben wir zum Vergleich die diffuse Zerstreuung $\frac{Z_1}{J_0\, d\nu}$ angeschrieben, welche 1 cm³ reine Luft von 18° bewirkt. Diese nimmt nach dem kurzwelligen Teil des Spektrums hin viel schneller zu. In der vierten Kolonne schließlich steht das Verhältnis der von 1 cm² Quecksilberoberfläche emittierten Strahlung zu der von 1 cm³ Luft ausgesandten.

Für die Beobachtung des durch die Rauhigkeit der Oberfläche hervorgerufenen Tyndalleffekts ist jedoch nicht die Gesamtstrahlung maßgebend, sondern die in einen kleinen körperlichen Winkel $d\Omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$ ausgesandte Energieströmung. Diese ist nach (72) bei senkrechter Beleuchtung

$$d Z = \frac{2 k T J_0\, do}{\gamma \lambda^2} \, \frac{1 + \cos^2\vartheta}{\varepsilon^2 + \sin^2\vartheta}\, d\Omega, \tag{74}$$

ein Ausdruck, der für kleine $\vartheta$ äußerst groß wird. Es ist also zweckmäßig, das Auge der Oberflächennormalen möglichst nahe zu bringen.

La Plata, Instituto de Física, 9. November 1923.

(Eingegangen 13. Dezember 1923.)

## 4. *Die de Sittersche Welt;*
## *von M. v. Laue und Nikhilranjan Sen.*

---

Die kugelsymmetrischen Lösungen der Gravitationsgleichungen für beliebige Tensorkomponenten sind in einer früheren Arbeit, die in dieser Zeitschrift erschienen ist[1], gegeben, und aus diesen Lösungen und den allgemeinen Unstetigkeitsbedingungen ist das Schwerefeld einer Kugelschale (mit einer Flächenbelegung von Materie) abgeleitet worden. Dabei ist aber das $\lambda$-Glied vollständig vernachlässigt. Die vorliegende Arbeit will eine Bemerkung über die de **Sittersche** Welt liefern, die sich aus der Hinzufügung des $\lambda$-Gliedes ergibt.

Die kugelsymmetrischen Lösungen der Gravitationsgleichungen (mit dem $\lambda$-Glied) im Felde sind bekanntlich

$$g_1 = \frac{1}{1 - \frac{\alpha}{r} - \frac{1}{3}\lambda r^2}, \quad g_4 = \beta\left(1 - \frac{\alpha}{r} - \frac{1}{3}\lambda r^2\right),$$

wobei $\alpha$ und $\beta$ zwei Konstanten sind und $g_1$ und $g_4$ die folgende Maßbestimmung

$$ds^2 = g_4\, dt^2 - g_1\, dr^2 - r^2\, d\Theta^2 - r^2 \sin^2\Theta\, d\chi^2$$

definieren.

Jetzt nehmen wir folgende Formel für das Schwerefeld einer Kugelschale vom Radius $a$ an:

$$ds^2 = \left(1 - \frac{1}{3}\lambda r^2\right) dt^2 - \frac{dr^2}{1 - \frac{1}{3}\lambda r^2} - r^2\, d\Theta^2 - r^2 \sin^2\Theta\, d\chi^2 \qquad \text{für } r < a,$$

$$ds^2 = \beta\left(1 - \frac{\alpha}{r} - \frac{1}{3}\lambda r^2\right) dt^2 - \frac{dr^2}{\left(1 - \frac{\alpha}{r} - \frac{1}{3}\lambda r^2\right)} - r^2\, d\Theta^2 - r^2 \sin^2\Theta\, d\chi^2 \qquad \text{für } r > a,$$

---

[1] N. **Sen**, Über die Grenzbedingungen des Schwerefeldes an Unstetigkeitsflächen. Ann. d. Phys. 73. S. 365. 1924.

und benutzen die zwei Unstetigkeitsbedingungen[1]) an der Fläche $r = a$:

$$\left(\frac{a}{g_1}\right) - \left(\frac{a}{g_1}\right)' = -a^2\mu,$$

$$(g_4) - (g_4)' = 0,$$

um die Konstanten $\alpha$ und $\beta$ zu bestimmen. Hier ist unter $\mu$ der Limes

$$\lim_{\varepsilon=0} \varkappa \int\limits_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon} T_4{}^4\, dr$$

zu verstehen. Dieses ergibt die Maßbestimmung

$$ds^2 = \left(1 - \frac{1}{3}\lambda r^2\right) dt^2 - \frac{dr^2}{1 - \frac{1}{3}\lambda r^2} - r^2 d\Theta^2 - r^2 \sin^2\Theta\, d\chi^2, \qquad (r < a)$$

$$ds^2 = \frac{1 - \frac{1}{3}\lambda a^2}{1 - \frac{1}{3}\lambda a^2 - \mu a}\left(1 - \frac{\mu a^2}{r} - \frac{1}{3}\lambda r^2\right) dt^2$$

$$- \frac{dr^2}{1 - \frac{\mu a^2}{r} - \frac{1}{3}\lambda r^2} - r^2 d\Theta^2 - r^2 \sin^2\Theta\, d\chi^2 \qquad (r > a)$$

für das Schwerefeld einer Kugelschale vom Radius $a$.

Nehmen wir jetzt folgende Transformation vor:

$$1 - \frac{1}{3}\lambda r^2 = \cos^2\vartheta \quad \text{oder} \quad r = \sqrt{\frac{3}{\lambda}}\sin\vartheta, \quad \left(0 < r < \sqrt{\frac{3}{\lambda}}\right)$$

so haben wir in dem Raum innerhalb der Schale $(r < a)$

$$ds^2 = \cos^2\vartheta\, dt^2 - \frac{3}{\lambda}(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d\Theta^2 + \sin^2\vartheta\, \sin^2\Theta\, d\chi^2),$$

was mit der Maßbestimmung der de Sitterschen Welt vollständig übereinstimmt. Denken wir jetzt an eine Kugelschale vom Radius $\sqrt{\frac{3}{\lambda}}$ $\left(a^2 = \frac{3}{\lambda}\right)$. Für $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ ist $r = \sqrt{\frac{3}{\lambda}}$; d. h. die Äquatorebene $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ fällt mit der Kugelschale $r = \sqrt{\frac{3}{\lambda}}$ zusammen; auf der Schale verschwindet die Lichtgeschwindigkeit und das Schwerefeld innerhalb der Hohlkugel stimmt mit dem Felde der de Sitterschen Welt überein.

---

1) a. a. O. Diese Bedingungen gelten stets, ob man in den Differentialgleichungen des Feldes das $\lambda$-Glied berücksichtigt oder nicht.

Was geschieht nun außerhalb der Schale? Dort ist das Quadrat der Lichtgeschwindigkeit proportional dem Ausdrucke

$$\frac{1-\frac{1}{3}\lambda a^2}{1-\frac{1}{3}\lambda a^2-\mu a}\left(1-\frac{\mu a^2}{r}-\frac{1}{3}\lambda r^2\right).$$

Nun ist $1-\frac{1}{3}\lambda a^2=0$, und die Lichtgeschwindigkeit wird überall in dem Außenraum verschwinden, wenn wir dafür sorgen, daß

$$\mu \neq 0$$

ist. Folglich wird die Maßbestimmung in jedem Punkte außerhalb der Kugel singulär, innerhalb deren aber herrscht das Gravitationsfeld der de Sitterschen Welt. Der sogenannte „Massenhorizont“ erscheint als eine Flächenbelegung auf der Kugelschale.

Man kann somit die de Sittersche Welt auffassen als Grenzfall des Schwerefeldes im Inneren einer Kugelschale, wenn man deren „Halbmesser“ $a=\sqrt{\frac{3}{\lambda}}$ werden läßt. Dabei ist es gleichgültig, welchen Wert man der Massendichte auf der Kugelfläche gibt, wenn man nur irgendeinen positiven Betrag dafür festsetzt. Es ist also auch unmöglich, dem Massenhorizont eine bestimmte Gesamtmasse zuzuschreiben.

(Eingegangen 18. Januar 1924.)

## 5. Über Lichtbrechung in Gasen im Spektralbereich von 5782 bis 2442 Å.-E.;

### von Wilfried Quarder.

(Auszug aus der Breslauer Dissertation.)

---

**Inhalt:** § 1. Einleitung. — § 2. Auswahl der Methode. — § 3. Apparatur. — § 4. Vorversuche. — § 5. Gang der Messung. — § 6. Versuchsergebnisse und ihre Auswertung. — § 7. Zusammenfassung und Schluß.

---

§ 1. Für den weiteren Ausbau der Quantentheorie und der modernen Atomtheorie ist die genaue Kenntnis der Dispersion von ein- wie auch von mehratomigen Gasen von großer Bedeutung. Wenngleich schon zahlreiche Messungen hierüber vorliegen, so soll bei der bisher geringen Übereinstimmung der einzelnen Ergebnisse auch vorliegende Arbeit einen Beitrag liefern zu den Dispersionsmessungen vornehmlich im Ultraviolett — einem für Argon noch nicht untersuchten Gebiet.

Zur Messung der Dispersion von Gasen gibt es in der Hauptsache zwei Wege:

Bei der *Prismenmethode* wird die durch Druckänderung hervorgerufene Dispersionsänderung eines mit dem zu untersuchenden Gase angefüllten Hohlprismas gemessen.[1] Wenngleich diese Methode auch nach verschiedenen Richtungen hin vervollkommnet wurde, so ist doch selbst bei größter Vorsicht die Genauigkeit recht gering. Man verwendet daher nurmehr noch die einer unvergleichlich höheren Genauigkeit fähige *Interferenzmethode*[2]), die im wesentlichen auf folgendem Verfahren beruht: In den einen der beiden Strahlengänge eines Interferometers wird das zu untersuchende Gas gebracht, und durch Druckänderung ein Wandern des Interferenzstreifensystems hervorgerufen. Bei spektraler Zerlegung wird dann aus der bei den einzelnen Wellenlängen gewanderten Streifenzahl die Dispersion berechnet. Zum subjektiven Auszählen der Streifen im Sichtbaren kann man bei kontinuierlichem Spektrum die Streifen parallel den Spektrallinien stellen, während sie bei einem reinen Linienspektrum zu subjektiver Beobachtung wie auch zur photographischen Registrierung senkrecht zu ihnen einzustellen sind.

---

[1] Biot et Arago, Mém. de l'Acad. 7. S. 301. 1806; Dulong, Ann. de Chim. et de Phys. (2) 31. S. 154. 1826; Kayser u. Runge, Ann. d. Phys. 50. S. 293. 1893; Carnazzi, Il nuovo Cimento (6) S. 385. 1897; V. v. Lang, Wiener Ber. (2) 69. S. 451. 1874 u. Pogg. Ann. 153. S. 448. 1874.

[2] Jamin, Ann. de Chim. et de Phys. (3) 49. S. 232. 1857.

Von den bekannten Interferometern wurde neben dem Fizeauschen1), dem Pérot-Fabryschen2) und dem Michelsonschen3), hauptsächlich das Jaminsche Interferometer4) zu Brechungsmessungen benutzt. All diese Messungen erstreckten sich zumeist von Ultraviolett bis ins sichtbare Gebiet oder aber von hier nach Ultrarot. Zwischen ihnen ist, selbst wenn man nur die der letzten zwanzig Jahre in Betracht zieht, leider keine annähernde Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen wahrzunehmen.

§ 2. Von den vorgenannten Interferometern ist wohl das Jaminsche, mit dem ja auch die Mehrzahl der neueren Messungen durchgeführt wurde, als das einfachste und für vorliegenden Zweck geeignetste zu bezeichnen. Ein solches mit

---

1) R. Benoît, Journ. de Phys. (2) 8. S. 451. 1889; K. Scheel, Verh. d. deutschen Phys. Ges. 9. S. 24. 1907.

2) H. C. Rentschler, Astrophys. Journ. 28. S. 345. 1908; Matthews, Journ. Frank. Inst. 177. S. 673. 1914; Howell, Phys. Rev. (2) 6. S. 81. 1915; W. F. Meggers u. C. G. Peters, Bull. Bur. of Stand. 14. Nr. 4. S. 695. 1919.

3) S. Loria, Ann. d. Phys. 30. S. 240. 1909; M. Rusch, Dissert. Breslau 1922 u. Ann. d. Phys. 70. S. 373. 1923.

4) E. Ketteler, Pogg. Ann. 124. S. 390. 1865; E. Mascart, Compt. rend. 78. S. 617. 1874; L. Lorenz, Wied. Ann. 11. S. 70. 1880; J. Chappuis u. C. Rivière, Ann. de Chim. et de Phys. (6) 14. S. 5. 1888; F. Perreau, Ann. de Chim. et de Phys. (7) 7. S. 289. 1896; H. G. Gale, Phys. Rev. 14. S. 1. 1902; G. W. Walker, Phil. Trans. 201. S. 435. 1903; W. Kayser, Ann. d. Phys. (4) 18. S. 210. 1904; L. Magri, Phys. Zeitschrift 6. S. 629. 1905; F. Ahrberg, Diss. Halle 1909; J. Koch, Nova acta Soc. Upsal. (4) 2. Nr. 5. 1909; C. u. M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. 84. S. 13. 1910; G. Gruschke, Diss. Breslau 1909 u. Jahresber. d. schles. Ges. f. vaterl. Kultur. September 1910; W. Traub, Ann. d. Phys. 61. S. 533. 1920; M. Kirn, Ann. d. Phys. 64. S. 566. 1921; E. Stoll, Ann. d. Phys. 69. S. 81. 1922.

Ultraviolettoptik stand leider nicht zur Verfügung, wohl aber ein Michelsonsches Interferometer mit Flußspatoptik. Da nun am Breslauer Institut erst kürzlich mit Hilfe dieses Interferometers die Dispersion von Luft und Argon im Intervall von 5460 bis 67600 Å.-E. gemessen wurde[1]), sollte an der gleichen Apparatur die Dispersion der gleichen Gase möglichst weit ins Ultraviolett hinein verfolgt werden. Gleichzeitig galt die Arbeit der Klärung der Frage, bis wie weit ins kurzwellige Gebiet hinein mit dem Michelsonschen Interferometer scharfe Interferenzstreifen zu erhalten sind.

Der Vorteil des Michelsonschen Interferometers hauptsächlich gegenüber dem von Fabry und Pérot besteht darin, daß man verhältnismäßig lange Gassäulen in den Strahlengang einschalten kann, die zudem noch zweimal vom Licht durchlaufen werden. Hierdurch wird es ermöglicht, bei ziemlich geringen Druckänderungen des Gases eine hinreichend große Zahl von Interferenzstreifen durch das Gesichtsfeld wandern zu lassen. Gleichzeitig wird dabei die Temperaturschwankung des Gases, die sich bei Druckänderungen um eine oder gar mehrere Atmosphären schon recht störend bemerkbar macht, auf ein praktisch zu vernachlässigendes Maß herabgedrückt.

Anderseits ist es bei der räumlichen Trennung der beiden interferierenden Strahlen und dem dadurch bedingten großen Umfange der Apparatur schwierig, sie vor den schädlichen Einflüssen strahlender und konvektiver Wärme zu schützen.

§ 3. Das oben erwähnte Michelsonsche Interferometer war nach den Angaben von Hrn. Geh. Rat Prof. Dr. Lummer bei Adam Hilger in London vor Jahren gebaut worden. Die Optik bestand aus zwei fast glasklaren Flußspatplatten von den Ausmaßen 40 × 55 × 4,714 mm. Leider hatten beide Platten bei der Versilberung durch Kathodenzerstäubung am Rande einige Sprünge erhalten. Durch Ausblenden dieser Sprungstellen war es aber möglich, mit den Platten zu arbeiten. Die Spiegel $S_1$ und $S_2$ (Fig. 1) waren aus Glas, absolut plan geschliffen und oberflächenversilbert. Die beiden Rohre, die die Versuchsgase aufnahmen, waren aus Gußstahl und hatten eine lichte Weite von 20 mm. Auf ihre

---

[1]) **M. Rusch**, a. a. O.

Enden waren planparallele Flußspatplatten mit Vakuum-Kittlack aufgekittet. Da nicht gleichstarke planparallele Flußspatplatten zu beschaffen waren, war der optische Lichtweg der beiden interferierenden Strahlengänge ein wenig verschieden. Die Summe der Plattendicken betrug für das Rohr $R_1$ $D_1 =$ 6,07 mm; für das Rohr $R_2$ $D_2 = 6{,}22$ mm. Die Länge des Rohres $R_1$, in dem der Druck variiert wurde, war einschließlich der aufgekitteten Platten im hiesigen Eichamte bei Zimmertemperatur zu 532,30 mm ermittelt worden, so daß die doppelte Länge des Lichtweges im Gase mit 1052,46 mm anzusetzen war. Zur Befestigung der Rohre an den Armen des Interferometers dienten je zwei Hartholzstative, die eine mikrometrische Verschiebung in zwei zueinander und zur Längsachse der Rohre senkrechten Richtungen gestatteten. Das ganze Röhrensystem war vakuumdicht verblasen. Hahn $H_1$ schloß es gegen die Außenluft bzw. gegen das Gasometer ab, $H_2$ trennte $R_1$ von $R_2$, $H_3$ führte zum Einströmungsapparat $E$, der nach dem Vorgange von Loria und Patkowsky[1]) aus einem festen ($A$) und einem beweglichen ($B$) Quecksilbergefäß bestand. Durch Heben und Senken von $B$ konnte der Druck in $A$ und damit auch in $R_1$ variiert werden. Die Druckänderung wurde am Manometer $M$, dessen Röhren eine lichte Weite von 7 mm hatten, als Summe der Differenzen der Stellung der beiden Quecksilberkuppen abgelesen, wodurch sich die durch Kapillaritätskräfte bedingte Ungenauigkeit forthob. Die Ablesung geschah mittels zweier Mikroskope, die längs einer geeichten Messingskala mikrometrisch verschoben wurden. Sie ermöglichten eine Ablesung auf 0,05 mm genau, bei einiger Übung konnte man jedoch auch hundertstel Millimeter schätzen.

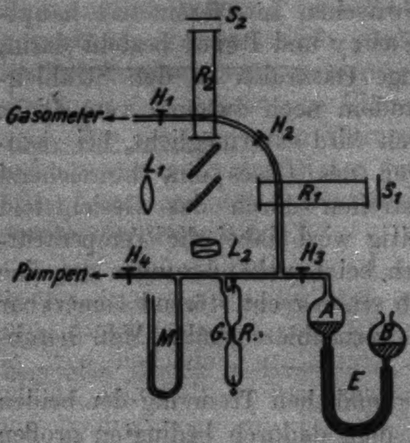


Fig. 1.

---

[1] Loria u. Patkowsky, Bull. de l'Akad. Crac. Okt. 1903. S. 494.

$H_4$ schloß das System gegen die Pumpen, einen von Hanff und Buest bezogenen Quecksilberpumpensatz, ab. Zum Ablesen der Temperaturen des Gases und des Manometerquecksilbers dienten zwei in 0,1 Grade geteilte Thermometer; das zur Bestimmung der Gastemperatur verwandte war von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt erst neuerdings geeicht worden und erlaubte bequem ein Ablesen bis auf hundertstel Celsiusgrade.

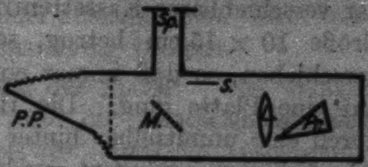


Fig. 2.

Zur spektralen Zerlegung des Interferenzstreifensystems wurde in der Hauptsache ein Littrowscher Ultraviolettspektrograph (Fig. 2) verwendet, der vor längerer Zeit von Hrn. Prof. W. Fischer als Einzelstück zu einer von Zeiß gelieferten Optik gebaut worden war. Für vorliegenden Zweck mußte er in manchen Stücken umgeändert und verbessert werden. Er besaß eine Quarz-Chromat-Linse *L* von 72 mm freier Öffnung und 80,5 mm Brennweite für *D*-Licht. Das 30°-Prisma *Pr.* war gleichfalls aus Quarz; seine Höhe betrug 59,5 mm, die Länge der Hypotenusenfläche 80 mm, während seine Kathetenflächen bzw. 69 und 40 mm lang waren. Um eine bessere Reflexion an der großen Kathetenfläche zu erhalten, wurde sie versilbert und — zur Überbrückung des Gebietes der schlechten Silberreflexion in der Gegend von 3100 Å.-E. — vergoldet. Diese Schicht wurde zur größeren Schonung noch mit einem Schutzlack überzogen. Bei *M* befand sich ursprünglich ein totalreflektierendes Quarzprisma, das jedoch doppelbrechend war, so daß jede Spektrallinie doppelt erschien. Es sollte durch ein entsprechendes Steinsalzprisma ersetzt werden, dessen Herstellung sich aber solange hinzog, daß es bei Abschluß dieser Arbeit noch nicht fertiggestellt war. An seine Stelle trat daher ein Magnaliumspiegel, dessen Reflexionsvermögen im Ultraviolett sehr groß ist. Das von der Aluminium- und Magnesiumfabrik Hemelingen bezogene Metall wurde nach verschiedenen vergeblichen Versuchen¹) anderer optischen Firmen schließlich von C. P. Goerz in der erforderlichen Weise geschliffen

---

1) Vgl. hierzu auch die Bemerkung von **Hulburt**, Astrophys. Journ. **42.** S. 221. 1915.

und hochglanz poliert.[1] Entgegen anders lautenden Mitteilungen hat sich die Oberfläche des Magnaliumspiegels ohne besondere Schutzmaßnahmen bei monatelangem Arbeiten recht gut erhalten. Erst zu den letzten Präzisionsaufnahmen wurde er etwas nachpoliert.

Das Licht geht vom Spalt *Sp* (vgl. Fig. 2) nach dem Magnaliumspiegel *M* (50 × 32,5 mm), wird von dort durch die Linse *L* nach dem Prisma *Pr* geworfen und geht nach Reflexion an der Kathetenfläche wieder zurück durch *L*, nunmehr aber über *M* hinweg auf die photographische Platte *PP*. Ein meßbar verschiebbarer Kassettenträger erlaubte, die Platten, deren Größe 10 × 15 cm betrug, senkrecht zum Spektralband zu verschieben, so daß immer eine ganze Reihe von Aufnahmen auf eine Platte ging. Die Höhe des Spektralbandes konnte durch eine unmittelbar hinter *Sp* liegende Irisblende zwischen 3 und 20 mm verändert werden.

Da sich, soweit mir bekannt, in der Literatur an zugänglicher Stelle noch keine genauen Justierungsangaben für den Littrowschen Spektrographen finden, sei im folgenden eine ausführliche Beschreibung seiner Justierung gegeben. Sie geschah in der Hauptsache durch Änderung der Entfernung von *Sp* und *M* (Verschieben des Kollimatorrohres), durch Drehen des Prismas *Pr* um eine seiner brechenden Kante parallele Achse, durch Verschieben der Linse *L* in Richtung ihrer optischen Achse und durch Neigen der photographischen Platte.

Das Tischchen, das das totalreflektierende Prisma bzw. dessen Ersatz, den Magnaliumspiegel *M*, trägt, ist in seiner Höhe verstellbar, um seine vertikale Achse drehbar und kann um eine dem Kollimatorrohr parallele Achse etwas geneigt werden. Nachdem durch Höhenverstellung des Tischchens der Spiegel *M* gerade in die Fortsetzung des Kollimatorrohres gebracht ist, wird das Tischchen solange gedreht und in seiner Neigung verändert, bis ein durch weitgeöffneten Spalt einfallendes Lichtbündel die Linse *L* voll ausfüllt, oder aber in ihre Mitte zu liegen kommt. Das Kollimatorrohr wird ein für alle Male so gestellt, daß die Entfernung des Spaltes *Sp* von der Linse *L* gleich ist dem Abstande zwischen *L* und der Mitte der photographischen Platte *PP*, die annähernd mit ihrem

---

[1] C. P. Goerz hatte die Freundlichkeit, die Spiegel ohne jede Berechnung herzustellen, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Drehachse zusammenfiel. Hierdurch wird bewirkt, daß stets für die in der Mitte der Platte scharf abgebildete Spektrallinie der Spalt im Brennpunkte der Linse *L* für diese Wellenlänge liegt. Sollte das von weißem Licht erzeugte Spektralband den hierfür bestimmten Schlitz in der Wandung nur teilweise ausfüllen oder schräg zu ihm liegen, so ist durch Neigen des Prismas *Pr*, das hierzu zweckmäßig auf Gummiunterlagen ruht, die Justierung zu vervollständigen.

Zwischen *L* und der photographischen Platte wurden drei kleine scheibenförmige Zentralblenden eingeschaltet, die den Zweck haben, schädliche Nebenbilder auszublenden. Ihre Stellung ist durch die jeweilige Linsenstellung bedingt.

Bei der starken Schrägstellung der Platte — der Winkel zwischen der Normalen auf *PP* und der Längsrichtung des Spektrographen betrug etwa 65° bis 70° — war die Ausdehnung des Spektrums sehr groß: Der Spektralbereich von 3000 bis 2100 Å.-E. bedeckte auf der photographischen Platte eine Strecke von 170 mm. Dies sind etwa die gleichen Verhältnisse wie bei dem Ultraviolettspektrographen, den Eder und Valenta zur Herstellung der bekannten Spektraltafeln verwandten.

Die Eichung des Spektrographen geschah folgendermaßen: Bei bestimmter Prismenstellung, die durch die Entfernung einer bestimmten sichtbaren Spektrallinie (hier immer Cu 5218) vom Rande einer statt der Kassette eingeschobenen Mattglasscheibe gegeben war, war auch ganz bestimmte Linsen- und Blendenstellung und Neigung der Platte erforderlich; die zugehörigen Daten wurden durch Versuch ermittelt und als „Normalstellung I“ festgelegt. Bei der großen Ausdehnung des Spektrums mußte der untersuchte Spektralbereich unterteilt werden. Wie im Sichtbaren die Eichung mit der Mattglasscheibe, so geschah sie im Ultraviolett mit einer Uranglas-Fluoreszenzplatte, auf der die Lage einer scharfen ultravioletten Linie (hier immer Cu 2618) bestimmt wurde (Normalstellung II). Dies war jedoch nur solange möglich, als die Lichtquelle sich unmittelbar vor dem Spalt befand; aber nach Durchlaufen des Interferometers war die Lichtintensität so gering, daß eine deutliche Fluoreszenzlinie mit Sicherheit nicht mehr festzustellen war. Anderseits kam es aber bei der starken Schrägstellung der Platte auf jeden Millimeter der Spektrallinienstellung an, so daß auch Ablesung der Prismendrehung an einem Teilkreis nicht genügte. Anfangs wurde daher ein kleiner Hilfskupferbogen unmittelbar vor den Spalt gebracht. Von seiner Verwendung mußte aber infolge der starken Wärmestrahlung Abstand genommen werden. Um nun nicht den schweren Spektrographen zur Einstellung auf „Ultraviolettstellung“ jedesmal aus seiner zu der übrigen Apparatur justierten Lage herausnehmen zu müssen, wurde folgendermaßen verfahren: Bei der „Normalstellung II“ des Prismas *Pr* fiel der sichtbare Teil des Spektrums an die innere Wand des Spektrographengehäuses und wurde hier (etwa oberhalb der Einmündung des Kollimatorrohres) durch schwarzen Samt absorbiert. An dieser Stelle wurde parallel der Wand ein oberflächenversilberter Spiegel *S* (vgl. Fig. 2) angebracht, der ein in seiner Richtung umgekehrtes Spektrum des sichtbaren Gebietes auf die Mattglasscheibe warf. So konnte nun auch die „Ultraviolettstellung“ durch die Lage einer sichtbaren (an *S* reflektierten) Spektrallinie bestimmt werden. Während der Aufnahmen wurde der Spiegel durch einen stark berußten Schutzschirm abgeblendet.

Zu den subjektiven Messungen im Sichtbaren wurde anfangs teils eine hochkerzige Osram-Azo-Lampe, teils eine kleinere Bogenlampe benutzt. Hierbei wurde die Zahl der Streifen im kontinuierlichen Spektrum gezählt, nachdem das Fadenkreuz des Okulars eines Zeißschen Monochromators, den schon Hr. Loria (a. a. O.) zu seinen Messungen benutzt hatte, auf die Linie *Hg* 5461 eingestellt war.

Bei der Auswahl der Lichtquelle für das photographische Gebiet mußten hauptsächlich folgende Eigenschaften gefordert werden:

möglichst ruhiges Brennen,
möglichst geringe Wärmestrahlung,
möglichst bequemes Justieren und geringe räumliche Ausdehnung, da für die Lichtquelle nur ein schmaler Raum von wenigen Dezimetern Breite zur Verfügung stand,
möglichst große Intensität im Ultraviolett.

Wegen der bei Refraktionsmessungen im Ultraviolett für die langdauernden photographischen Aufnahmen unbedingt erforderlichen Temperaturkonstanz haben fast alle Forscher im photographischen Bereiche des Spektrums mit an Wärmestrahlen armen Lichtquellen, z. B. Metallfunken oder Geisslerröhren, gearbeitet. Nur Peters und Meggers (a. a. O.) wandten neben einem Eisenbogen auch einen Kupfer-Kohlebogen an, stand ihnen doch eine umfangreiche thermostatische Apparatur zur Verfügung, die es gestattete, innerhalb gewisser Grenzen jede beliebige Temperatur bis auf 0,01° beliebig lange konstant zu halten. Für diese Arbeit schied, da die für die Funkenentladung erforderlichen Nebenapparate nicht vorhanden waren, ein Funke als Lichtquelle aus, blieb also für das ultraviolette Gebiet nur die Möglichkeit eines Metallbogens. Eine in einem Wassertrog mit Quarzfenster stehende Lummer-Quarz-Quecksilberlampe erfüllte zwar alle an die Lichtquelle gestellten Anforderungen, nur waren die Interferenzstreifen im Hg-Spektrum viel matter und unschärfer als im Metallbogenspektrum. Außerdem war die Intensität bedeutend geringer als bei letzterem. Der Grund für die unscharfen Interferenzstreifen dürfte wohl darin zu suchen sein, daß große Mengen falschen Lichtes, bedingt durch Reflexionen an den spiegelnden Innenflächen der Stahlröhren, das scharfe Interferenzbild überdeckten. Da das Licht an dem schmalen Ende der Hg-Lampe entnommen wurde, so gelangte nicht nur das vom Brennpunkte der Quarzlinse $L_1$ (vgl. Fig. 1) ausgehende und durch sie parallel gemachte Lichtbündel, sondern auch viel konvergentes und divergentes in der Ebene des Spektrographenspaltes nicht interferierendes Licht von dem mehrere Zentimeter langen Lichtbogen in die Apparatur, um dann nach ein- oder mehrfacher Reflexion an den Röhrenwandungen auch zur Helligkeit auf dem Kollimatorspalt des Spektrographen beizutragen. Auch dies war ein Grund mehr, daß die endgültige Wahl auf einen „punktförmigen“ Metallbogen fiel.

Von verschiedenen Metallbögen, die im Ultraviolett einige scharfe, intensive Linien aufweisen, erschien der Cu-Bogen für vorliegenden Zweck am geeignetsten. Vorversuche ergaben, daß mit Verminderung der Betriebsspannung und -stromstärke die ultravioletten Linien an Intensität unverhältnismäßig zunahmen, während gleichzeitig die Wärmestrahlung abnahm und der Bogen auch ruhiger brannte, was durch Erhöhung der Wärmeableitung noch begünstigt wurde. Daher wurden an den etwa zentimeterstarken Kupferstäben fächerförmige Kühlrippen aus Kupferblech angebracht. Außerdem wurden die Elektroden zu etwa millimeterstarken Schneiden ausgeschlagen, die, parallel einander gegenübergestellt, in die Richtung der optischen Achse der Quarzlinse $L_1$ (vgl. Fig. 1) gebracht wurden. Hierdurch war Vorsorge getroffen, daß das Licht stets in die gewünschte Richtung fiel. Am günstigsten erwies sich eine Spannung von 55—65 Volt bei 1,6—1,9 Amp. Stromstärke.

Neben dem reinen Cu-Bogen wurde anfänglich noch ein Kupfer-Kohle-Bogen verwendet, der über ein weites Spektralgebiet außer den Cu-Linien einen kontinuierlichen Untergrund erzeugte. So war es möglich, aus der Zahl der Streifen, die bei einer Wellenlänge (hier immer Cu 5106) durch direktes Auszählen ermittelt war, die bei andern Wellenlängen gewanderte Zahl ganzer Streifen zu ermitteln. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde jedoch die Bestimmung der Zahl der Streifen auf anderem Wege ermöglicht, und so erübrigte sich der kontinuierliche Untergrund, der sich doch nie über das gesamte Linienspektrum erstreckt.

Als Versuchsgase dienten:

1. atmosphärische Luft, die durch KOH, NaOH und über $CaCl_2$ geleitet wurde, um sie von Kohlensäure und Wasserdampf zu befreien.

2. Argon, das nur noch Spuren, etwa 0,8 Proz., Stickstoff enthielt und von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron in verschlossenen Glasgefäßen geliefert wurde.[1])

§ 4. Vor Aufbau der Apparatur, wie sie im vorigen Paragraphen beschrieben ist, wurden die ersten Vorversuche am Michelsonschen Interferometer gemacht. Da sich die ursprünglich vorhandenen Silberspiegel als unzureichend für die Reflexion im Ultraviolett erwiesen, wurden sie durch zwei V 2 A-Spiegel ersetzt, für die die Firma Krupp-A.-G.-Essen das Material kostenlos zur Verfügung stellte und nach Maßangabe herrichten ließ, wofür ihr auch an dieser Stelle gedankt sei. Der optischen Anstalt Zeiß-Jena gelang es nach längeren Versuchen, die Spiegel in der für die Interferenz erforderlichen Planheit hochglanz zu polieren.

Während es bei den Messungen im Ultrarot und bei subjektiver Beobachtung im anstoßenden sichtbaren Spektralbereich genügte, die beiden Metallröhren $R_1$ und $R_2$ zum Schutze gegen Temperaturschwankungen in Watte einzuhüllen, mußten für die photographischen Aufnahmen umfangreichere Maß-

---

1) Für die kostenlose Überlassung des Edelgases bin ich der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron zu Dank verpflichtet.

nahmen zum Schutze gegen strahlende und konvektive Wärme getroffen werden:

Die ganze Apparatur: Michelsonsches Interferometer mit Gasröhren und Gasometer $A$ des Einströmungsapparates (vgl. Fig. 1) wurde unter ein Glasgehäuse mit Holzdeckel gebracht, damit äußere Einflüsse nach Möglichkeit ausgeschaltet wurden. Außerdem wurden sämtliche gasführenden Röhren und Behälter durch eine mehrere Zentimeter starke Watteschicht dicht verpackt. Um eine Erwärmung des Gases in den Röhren $R_1$ und $R_2$ zu verhindern, wurden aus dem in die Apparatur eintretenden Lichte die Wärmestrahlen durch einen mit zwei Quarzplatten abgedeckten Wassertrog nach Möglichkeit ausgefiltert. Zur Erzielung einer möglichst gleichmäßigen Temperatur des Gesamtgasvolumens wurde vor jeder Aufnahmereihe durch häufiges Heben und Senken des Quecksilbergefäßes des Einströmungsapparates eine gleichmäßige Durchmischung des eventuell verschieden temperierten Gases zu erreichen gesucht.

Zum Schutze gegen Schlieren und Luftströmungen wurden die Lichtwege der interferierenden Strahlen mit Wellpappe und Watte verkleidet. Die Eintrittsöffnung des Lichtes wurde durch die schon weiter oben erwähnte Quarzlinse $L_1$ abgedeckt, während das austretende Lichtbündel durch eine planparallele Quarzplatte hindurchging. Bei größeren Temperaturunterschieden zwischen Versuchsgas und Außenraum fand gleichwohl noch ein meßbarer Temperaturausgleich statt. Daher wurde schon mehrere Stunden vor Beginn jeder Meßreihe durch Öffnen sämtlicher Türen an den vier Seiten des Glasgehäuses für Temperaturausgleich Sorge getragen. Aus dem gleichen Grunde wurden alle zur endgültigen Auswertung benutzten Aufnahmen zu einer Zeit gemacht, da die Zimmertemperatur möglichst konstant war, d. i. die Zeit zwischen 11 und 3 Uhr nachts. Auf diese Weise wurde erreicht, daß die Gastemperatur innerhalb von 4 Stunden um höchstens 3—4 Hundertstel Celsiusgrade schwankte, also möglichste Übereinstimmung zwischen wahrer und abgelesener Gastemperatur anzunehmen war.

Zur Abbildung des Interferenzbildes auf den Spalt des Spektrographen diente ein sehr gut korrigierter Quarz-Fluorit-Achromat ($f = 240$ mm, 30 mm Durchmesser), den die Firma Zeiß zum Zwecke dieser Arbeit leihweise zur Verfügung stellte.

Mit diesem Achromaten gelang es — im Gegensatz zu Vorversuchen mit einfachen Quarzlinsen — genügend scharfe Interferenzstreifen bis etwa 2400 Å.-E. zu erhalten. In dieser Gegend mag wohl die Unvollkommenheit des Spektrographen im Verein mit dem von der halbversilberten Flußspatplatte herrührenden diffusen Lichte dazu beigetragen haben, daß keine größere Schärfe der Interferenzstreifen zu erreichen war.

Zu den photographischen Aufnahmen wurden Hauff-Platten genommen, von denen die J. Hauff-A.-G. 3 Dutzend verschiedener Sorten zu den Vorversuchen kostenfrei lieferte.[1])

Die Vorversuche führten zu folgender Plattenwahl:

Für das ultraviolette Gebiet jenseits 3000 Å.-E.:
Hauff-Extra-Rapid

Für das sichtbare Gebiet in der Gegend von 5000—6000 Å.-E.
Hauff-Ortho-Extrarapid.

Zwischen 3000 und 5000 Å.-E.:
Beide vorgenannten Plattensorten.

Um die Belichtungszeit abzukürzen, wurden die Platten in üblicher Weise vorbelichtet, wodurch es gelang, auf den 7.—10. Teil der normalen Belichtungszeit herabzugehen. Bei den Aufnahmen im Gebiete jenseits 3000 Å.-E., die immerhin noch verhältnismäßig lange Zeit beanspruchten, wurden, da weitere Steigerung der Vorbelichtungszeit die Platten im allgemeinen zu sehr verschleierte, außerdem noch die Stellen, auf die die Interferenzmaxima in den einzelnen Linien zu liegen kamen, kräftig vorbelichtet, während die Stellen der Minima unbelichtet blieben. Dies geschah dadurch, daß bei Beginn der Belichtungszeit der Spalt etwa 20—30 Sek. lang voll (3 mm) geöffnet wurde, um erst dann auf die sonst benutzte Breite verengt zu werden. Auf diese Weise konnte die Belichtungszeit im ultravioletten Gebiet noch weiter herabgedrückt werden. Die Platten wurden mit Rodinal-Entwickler 1 : 10 rasch hervorgerufen und, falls sie sich für die Ausmessung als zu schwach erwiesen, mit Sublimat-Verstärker verstärkt.

§ 5. Die Versuche nahmen folgenden Verlauf: Nachdem das ganze Röhrensystem ausgepumpt war, bis an einem MacLeodschen Manometer kein Druck mehr abzulesen war und

---

1) Auch durch weiteres freundliches Entgegenkommen hat sie die Arbeit gefördert, wofür ich ihr zu Dank verpflichtet bin.

ein angeschmolzenes Geisslerrohr Kathodenstrahlen zeigte, wurde das Versuchsgas eingeleitet.

Die *Luft* wurde nach mehrstündigem Lüften des Zimmers bei geöffnetem Fenster eingelassen. Die Geschwindigkeit des Einströmens wurde so geregelt, daß in etwa 3 Stunden die zum Füllen erforderlichen 650 ccm eintraten. Das *Argon* wurde direkt dem angeschmolzenen Glasgefäß entnommen.

Einige Stunden nach Einströmen des Versuchsgases, als man Temperaturausgleich annehmen konnte, wurden die ersten Messungen gemacht.[1] Hierzu wurden die wagerechten Interferenzstreifen auf den senkrecht stehenden Spalt des Spektrographen abgebildet und im Linienspektrum die für Cu 5106 an einer Spaltmarke gewanderten Streifen gezählt, was nach Entfernung der Mattglasscheibe mit Hilfe einer kurzbrennweitigen Lupe geschah. Als Spaltmarke diente anfänglich *ein* quer über der Mitte des Spaltes befestigter Quarzfaden. Wenn dieser gerade auf die Mitte eines Interferenzminimums zu liegen kam, so war er schwer oder gar nicht zu erkennen. Daher wurden noch zwei weitere Fäden in etwa gleicher Entfernung zu beiden Seiten von dem ersten angebracht.

Um vom sichtbaren Spektralgebiet eine „Brücke" nach Ultraviolett zu haben, wurde anfangs ein Kupfer-Kohle-Bogen genommen, der, wie schon erwähnt, neben den Cu-Linien noch einen kontinuierlichen Untergrund liefert. Hierdurch war es möglich, aus der bekannten Zahl der bei Cu 5106 gewanderten Streifen die Zahl der bei andern Wellenlängen gewanderten *ganzen* Streifen zu ermitteln. In der Gegend von 2600—2300 Å.-E. sind unverhältnismäßig lange Belichtungszeiten erforderlich, um auch nur schwache Andeutungen eines von Interferenzstreifen durchfurchten Untergrundes zu erhalten. Es ist jedoch auch möglich, ohne kontinuierliches Spektrum auszukommen:

Die Refraktion $\nu_0 = n_0 - 1$ ist gegeben durch die Beziehung

$$\nu_0 = \frac{N^{(0)}}{p} \cdot \lambda \cdot C, \tag{1}$$

wo $N^{(0)}$ die bei der Druckdifferenz $p$ (tatsächlich) gewanderte Streifenzahl und $C$ eine von der betr. Apparatur und im wesentlichen von der Temperatur abhängige Konstante ist. Nimmt man nun noch $\lambda$ in die Konstante hinein, so ergibt sich für eine bestimmte Wellenlänge $\lambda$ in durchsichtiger Bezeichnung

---

[1] Für ihre Hilfe beim Justieren, bei den Messungen und Berechnungen möchte ich auch an dieser Stelle Frl. cand. phil. **Eva Haberland** und Hrn. stud. phil. **Hans Jakob** meinen besten Dank aussprechen.

$$\nu_{0\lambda} = \frac{N^{(0)}}{p} C_\lambda . \tag{1a}$$

$\nu_{0\lambda}$ ist definitionsgemäß unabhängig von $p$, muß also in einem $(\nu_{0\lambda}, p)$-Koordinatensystem als Funktion von $p$ eine Parallele zur Abszissenachse sein. Würde man nun zur Berechnung von $\nu_0\lambda$ einen um eine kleine *ganze* Zahl $\Delta$ $(\Delta = \pm 1, \pm 2 \ldots)$ von der wirklichen Streifenzahl $N^{(0)}$ abweichenden Wert $N^{(\Delta)}$ der Berechnung zugrunde legen, so ergäben sich, wenn man bei allen $p$-Werten den gleichen Fehler $\Delta$ in $N$ macht, Werte $\nu_{0\lambda}^{(\Delta)}$, die einen gewissen Gang zeigen. Das mit diesem falschen $N^{(\Delta)}$ berechnete $\nu_{0\lambda}^{(\Delta)}$ ist nämlich gegeben durch die Beziehung

$$\nu_{0\lambda}^{(\Delta)} = \frac{N^{(\Delta)}}{p} = (N^{(0)} + \Delta)\frac{C_\lambda}{p}, \tag{2}$$

woraus:

$$\nu_{0\lambda}^{(\Delta)} = \nu_{0\lambda} + \frac{\Delta \cdot C_\lambda}{p}, \tag{3}$$

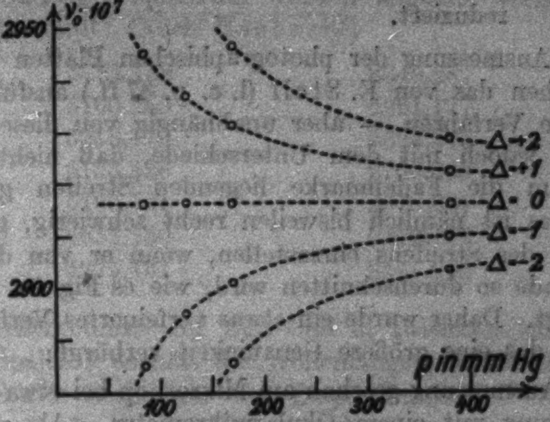
d. h. die falschen Werte $\nu_{0\lambda}^{(\Delta)}$ ändern sich mit der Druckdifferenz $p$ und liegen auf gleichseitigen Hyperbeln, deren eine Asymptote die Gerade

$$\nu_{0\lambda} = \text{constans}$$

ist, die dem richtigen Werte $\nu_{0\lambda}$ entspricht. Demnach werden für ein zu untersuchendes Gas bei drei oder vier Druckdifferenzen $p$ je eine Reihe von Aufnahmen gemacht. Die ungefähre Zahl der bei einer dieser Druckdifferenzen gewanderten Streifen kennt man durch subjektives Abzählen oder aus schon vorhandenen oder provisorisch berechneten Dispersionsformeln. Man nimmt nun irgendein $N$ an, und berechnet mit diesem und einigen benachbarten $N$-Werten die zugehörigen $\nu_{0\lambda}$. So verfährt man bei allen $p$-Werten und trägt die so errechneten $\nu_{0\lambda}$ in ein $(\nu_0, p)$-Koordinatensystem ein. So ergibt sich etwa folgendes Bild (vgl. Fig. 3).

Der richtige $\nu_0$-Wert und die richtigen $N$-Werte sind die $\Delta = o$ entsprechenden. Hieraus ergab sich folgendes Verfahren:

Zunächst wurde durch subjektives Auszählen der bei Cu 5106 gewanderten Streifen ein vorläufiger Brechungsquotient bestimmt. Alsdann wurde eine längere Aufnahmereihe bei verhältnismäßig geringer Druckdifferenz ($p \sim 85$ mm Hg), dann je eine Reihe mit $p \sim 125$ mm und $p \sim 170$ mm Hg. Schließlich wurden zur möglichst genauen Bestimmung von $\nu_0$ nur noch Aufnahmereihen bei bedeutend höherer Druckdifferenz ($p \sim 380$ mm Hg) gemacht. Nur sie wurden zur endgültigen Berechnung der Dispersionsformeln herangezogen.



Beispiel: Argon $\lambda = 3849$

Fig. 8.

§ 6. Zur Berechnung der einzelnen Brechungsquotienten $n_0$ diente die die Gültigkeit der **Gladstone-Daleschen** Formel und die ideale Gasgleichung voraussetzende Formel:

$$n_0 - 1 = \nu_0 = \Lambda \cdot P \cdot N,$$

wo der „$\lambda$-Faktor“:

$$\Lambda = \frac{760}{l} \lambda$$

und der „$p$-Faktor“:

$$P = \frac{(1 + \alpha t) \cdot k_p}{p}.$$

Hierbei bezeichnet:

$l$: die Länge des Lichtweges im Gase,
$\lambda$: die Wellenlänge in *I. N.*,
$\alpha$: den Spannungskoeffizienten des Gases[1]),

---

[1] 1) Vgl. hierzu die Bemerkung von **M. Rusch**, a. a. O., S. 383 über $\alpha$ und $\alpha^*$.

$t$: die Temperatur des Gases in Celsiusgraden,
$p$: die Druckdifferenz,
$N$: die Zahl der gewanderten Streifen,
$k_p$: den Korrektionsfaktor, der die abgelesene Druckdifferenz $p$ auf 0° C, 45° Breite und Meeresniveau reduziert.

Zur Ausmessung der photographischen Platten wurde im wesentlichen das von E. Stoll (l. c. p. 87 ff.) ausführlich beschriebene Verfahren — aber unabhängig von diesem — angewandt, jedoch mit dem Unterschiede, daß nicht nur die beiden um die Fadenmarke liegenden Streifen genommen wurden; es ist nämlich bisweilen recht schwierig, genau auf die Mitte des Streifens einzustellen, wenn er von der Marke etwa gerade so durchschnitten wird, wie es Fig. 2a bei Stoll (l. c.) zeigt. Daher wurde ein etwas verfeinertes Verfahren angewandt, das eine größere Genauigkeit verbürgt:

Die Ausmessung geschah am Mikroskop bei etwa 20-facher Vergrößerung mit einem Okularmikrometer. Als vorteilhaft erwies sich das Vorschalten eines rötlichen Filters, wodurch selbst die im weißen Licht recht flauen Interferenzen kontrastreich erschienen und außerdem bei mehrstündigem Ausmessen der Ermüdung vorgebeugt wurde. Diese Tatsache war bei der Beobachtung von Interferenzstreifen im kontinuierlichen Spektrum bemerkt und mit Erfolg auf das Ausmessen unter dem Mikroskop übertragen worden. Der feststehende Faden des Okularmikrometers wurde mit einer der drei Spaltmarken (für gewöhnlich mit einer der Randmarken) der betr. Spektrallinie zur Deckung gebracht, was mit großer Genauigkeit — auf 1 bis 2 Teilstriche — (einem Millimeter auf der Platte entsprechen etwa 600 bis 700 Mikrometer-Teilstriche) geschehen konnte. Alsdann wurde die Lage sämtlicher Interferenzstreifen gemessen, die die Spektrallinie in ihrer ganzen Länge von etwa 3 mm durchzogen. Unter der Annahme, daß jede Spektrallinie bei den ganzen Hundertern eine Marke trage, wurden die bei den einzelnen „virtuellen Hundertermarken" vorbeigewanderten Streifenbruchteile berechnet, und dann wurde — beim Zusammenfassen von Anfangs- und Endstellung (vgl. Stoll, l. c.) — über die Werte bei sämtlichen Hundertermarken längs der ganzen Linienlänge des Mittel gebildet. Hierdurch wurde der Einfluß der Beobachtungsfehler auf ein so geringes Maß herabgedrückt, daß man 0,01 einer Streifenbreite als sicher meßbar annehmen darf, was beim Ausmessen von nur zwei Streifen und der dazwischenliegenden Marke als in Frage stehend angesehen werden muß.

Vom Cu-Bogen-Spektrum wurden folgende Wellenlängen (*I. N.*) ausgewählt: (Nach **Hasbach**[1])

5782.158
5700.249
5218.170
5153.226
5105.551
4651.130
4275.131
3349.287
2961.177
2824.375
2766.388
2618.381
2492.142
2441.625

Die Meßergebnisse für *Luft* sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Spalte 1 enthält die Wellenlängen, Spalte 2 die gemessene, Spalte 3 die aus der Dispersionsformel berechnete Refraktion, Spalte 4 die Differenz der gemessenen und berechneten Werte.

### Tabelle 1.

**Luft.**

| 1<br>$\lambda$ (I. N.) | 2<br>$\nu_0 \cdot 10^7$ (gem.) | 3<br>$\nu_0 \cdot 10^7$ (ber.) | 4<br>$\Delta$ |
|---|---|---|---|
| 5782,158 | 2934,03 | 2933,83 | + 0,20 |
| 5700,249 | 2935,53 | 2935,39 | + 0,14 |
| 5218,170 | 2946,44 | 2946,12 | + 0,32 |
| 5153,226 | 2948,12 | 2947,82 | + 0,30 |
| 5105,551 | 2949,18 | 2949,08 | + 0,10 |
| 4651,130 | 2963,82 | 2963,26 | + 0,56 |
| 4275,131 | 2978,76 | 2978,57 | + 0,19 |
| 3349,287 | 3042,39 | 3044,36 | − 1,97 |
| 2961,177 | 3083,06 | 3085,60 | − 2,54 |
| 2824,375 | 3106,23 | 3106,02 | + 0,21 |
| 2618,381 | 3142,20 | 3143,01 | − 0,81 |

Mit der Methode der kleinsten Quadrate lassen sich die Werte darstellen durch die Dispersionsformel:

$$\nu_0 \cdot 10^7 = 2879,87 + \frac{18,04}{\lambda^2} \cdot 10^8 .$$

---

[1] Hasbach, Diss. Bonn 1914.

Die entsprechenden Werte für *Argon* sind in Tabelle 2 enthalten, die wie Tabelle 1 angeordnet ist.

Tabelle 2.

**Argon.**

| 1 $\lambda$ (I. N.) | 2 $\nu_0 \cdot 10^7$ (gem.) | 3 $\nu_0 \cdot 10^7$ (ber.) | 4 $\Delta$ |
|---|---|---|---|
| 5782,158 | 2824,71 | 2824,55 | + 0,16 |
| 5700,249 | 2825,50 | 2825,89 | − 0,39 |
| 5218,170 | 2835,03 | 2835,10 | − 0,07 |
| 5153,226 | 2836,72 | 2836,54 | + 0,18 |
| 5105,551 | 2837,91 | 2837,63 | + 0,28 |
| 4651,130 | 2849,90 | 2849,80 | + 0,10 |
| 4275,131 | 2863,37 | 2862,94 | + 0,43 |
| 3349,287 | 2916,19 | 2916,22 | − 0,03 |
| 2961,177 | 2955,00 | 2954,75 | + 0,25 |
| 2824,375 | 2971,43 | 2972,27 | − 0,84 |
| 2766,388 | 2981,14 | 2980,50 | + 0,64 |
| 2618,381 | 3003,75 | 3004,00 | − 0,25 |
| 2492,142 | 3028,04 | 3027,46 | + 0,58 |
| 2441,625 | 3037,79 | 3037,86 | − 0,07 |

$$\nu_0 \cdot 10^7 = 2778,26 + \frac{15,58}{\lambda^2}\, 10^8.$$

Das benutzte Argon enthielt etwa 0.3 Proz. Stickstoff als Verunreinigung. Da die Brechungsquotienten von Argon und Stickstoff um etwa 5,6 Proz. abweichen[1]), so liegt die Abweichung im Brechungsquotienten des benutzten Argons mit etwa 0,00016 Proz. innerhalb der erreichten Genauigkeit, ist also zu vernachlässigen.

Die Meßergebnisse für *Luft* stimmen gut mit denen von Cuthbertson und J. Koch überein, während Meggers und Peters, Traub, Stoll u. a. Werte erhielten, die stärkere Abweichungen aufweisen. Der Grund hierfür ist zwar nicht ohne weiteres einzusehen; doch scheint mir die Vermutung nicht von der Hand zu weisen zu sein, daß die meteorologische Herkunft der Luft, also die jeweilige Luftdruckverteilung zur Zeit des Einfüllens in die Apparatur, eine nicht unwesentliche Rolle spielt, ist doch die chemische Zusammensetzung und damit die Refraktion der Luft von ihrer barometrischen Höhe abhängig.

---

1) Vgl. S. Loria, Die Lichtbrechung in Gasen als physikalisches und chemisches Problem. 1914. Sammlung Vieweg. Heft 14.

Die Werte für *Argon* kommen im gemeinsamen Bereich denen von Cuthbertson und Rusch nahe.

Aus der Berechnungsformel ergibt sich die *Fehlergleichung*:

$$\frac{\delta n_0}{n_0 - 1} = \frac{\delta N}{N} + \frac{\delta p}{p} + \frac{\delta l}{l} + \alpha \frac{\delta t}{1 + \alpha t}\,.$$

Hierbei ist anzusetzen:

$$\begin{array}{llll} \delta N = 0{,}01 & \delta p = 0{,}05 & \delta l = 0{,}02 & \delta t = 0{,}03 \\ N \sim 380 & p \sim 380 & l = 1050 & t \sim 19 \end{array}$$

somit beträgt der Fehler im Brechungsquotienten:

$$\delta n_0 = 8 \cdot 10^{-8},$$

d. h. die erhaltenen Resultate sind richtig bis auf etwa 8 Einheiten der 8. Dezimale, was einer Genauigkeit von

0,03 Proz.

bei den Refraktionswerten entspricht.

§ 7. *Zusammenfassung*: In vorliegender Arbeit wurde untersucht, bis wie weit ins Ultraviolett hinein mit dem Michelsonschen Interferometer mit Flußspatoptik meßbare Interferenzstreifen zu erhalten sind. Mit den vorhandenen Hilfsapparaten gelang es, bis etwa 2400 Å.-E. zu kommen. Es wird angegeben, wie die Bestimmung des Brechungsquotienten im Linienspektrum *ohne* kontinuierlichen Untergrund in eindeutiger Weise durchzuführen ist.

Die Dispersion von trockner, kohlensäurefreier Luft im Bereiche von

5782 bis 2618 Å.-E.

und von Argon im Bereiche von

5782 bis 2442 Å.-E.

wird bestimmt. Die Meßergebnisse werden in Dispersionsformeln zusammengefaßt und zwar ergibt sich für

$$\textit{Luft}: \quad \nu_0 \cdot 10^7 = 2879.87 + \frac{18{,}04}{\lambda^2} \cdot 10^8$$

und für

$$\textit{Argon}: \quad \nu_0 \cdot 10^7 = 2778.26 + \frac{15{,}58}{\lambda^2} \cdot 10^8\,.$$

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Breslau ausgeführt, dessen Leiter, Hrn. Geh. Rat Prof. Dr. Lummer, ich für die Überlassung der erforderlichen Apparate und sein wohlwollendes Interesse großen Dank schulde. Ferner gilt mein Dank der Helmholtz-Gesellschaft und der Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft, die beide durch materielle Unterstützung die Fertigstellung der Arbeit wesentlich förderten.

Vor allem aber möchte ich Herrn Prof. Dr. Buchwald, dem ich die Anregung zu der Arbeit verdanke, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen für die mir gewordene Unterstützung und allzeit rege Teilnahme.

Breslau, im Oktober 1923.

(Eingegangen 21. Dezember 1923.)

## 6. *Das Verhalten Hertzscher Gitter. (Bemerkungen zu einer Abhandlung des Herrn R. Gans);*

### *von Clemens Schaefer.*

### § 1.

Vor etwa 15 Jahren haben Hr. M. Laugwitz und ich[1]) gezeigt, daß im Reflexionsvermögen $R$, der Durchlässigkeit $D$ und dem Absorptionsvermögen $A$ Hertzscher Gitter, wenn der Drahtradius $\varrho$ äußerst klein gegen die Wellenlänge $\lambda$ ist — bei uns war damals $\varrho = 0{,}00125$ cm, $\lambda = 30$ cm —, die *Endlichkeit* des Leitvermögens des Drahtmaterials deutlich zum Ausdruck kommt, daß man also in diesem Falle nicht mehr berechtigt ist, die übliche vereinfachende Annahme unendlich großer Leitfähigkeit zu machen. Unsere damals erhaltenen Werte waren folgende (Tab. 1):

Tabelle 1.

| Material | $R$ | $D$ | $A$ |
|---|---|---|---|
| Silber . . . . . . . . . . | 35,5 Proz. | 62,1 Proz. | 2,4 Proz. |
| Platin . . . . . . . . . . | 32,9 | 60,6 | 6,5 |
| Manganin . . . . . . . . . | 32,0 | 57,7 | 10,3 |
| Kruppin . . . . . . . . . | 25,3 | 55,8 | 18,9 |

(Die Zahlen gelten für Gitter mit einem Drahtabstand $a = 1{,}5$ cm.)

Eine Theorie des Hertzschen Gitters mit Berücksichtigung der endlichen Leitfähigkeit existierte damals nicht, so daß uns ein Vergleich mit theoretischen Werten nicht möglich war. Diese Lücke ist nun — wenigstens zum Teil — ausgefüllt durch eine kürzlich erschienene Arbeit des Hrn. R. Gans[2]), in der in dankenswerter Weise eine angenäherte Theorie entwickelt ist. Leider stimmt das theoretische Ergebnis, wie Hr. Gans konstatiert, nicht mit dem Experiment überein, wie aus der folgenden Tab. 2 der von Hrn. Gans berechneten Werte hervorgeht, die man mit Tab. 1 vergleichen möge.

---

[1]) Clemens Schaefer und Max Laugwitz, Ann. d. Phys. 23. S. 951. 1907.

[2]) R. Gans, Ann. d. Phys. 61. S. 447. 1920.

Tabelle 2.

| Material | *R* | *D* | *A* |
|---|---|---|---|
| Silber . . . . . . . . . . . | 76,7 Proz. | 21,8 Proz. | 1,5 Proz. |
| Platin . . . . . . . . . . . | 73,7 | 21,1 | 4,3 |
| Manganin . . . . . . . . . | 68,1 | 21,0 | 10,9 |
| Kruppin . . . . . . . . . . | 65,2 | 20,2 | 16,6 |

Insbesondere kann man folgendes feststellen: Im Reflexionsvermögen *R* und in der Durchlässigkeit *D* sind die Abweichungen enorm, dagegen stimmen, was Hr. Gans nicht bemerkt, worauf ich aber besonderen Nachdruck legen möchte, die experimentellen Werte des Absorptionsvermögens *A* mit den theoretischen so gut überein, als man nur erwarten kann. Denn man muß bedenken, daß die Werte von *A* gewonnen sind nach der Formel:

$$A = 100 - (R + D);$$

sie müssen also mit relativ großen Fehlern behaftet sein, da sie durch Subtraktion zweier großen Zahlen entstehen.

Hr. Gans deutet als mögliche Erklärung für die Abweichungen in *R* und *D* an, daß die Dämpfung der im Experiment verwandten Wellen eine Rolle gespielt haben könne, was natürlich eines Beweises bedürfte und in Anbetracht der Größe der Abweichungen nicht gerade wahrscheinlich ist.

An der Sorgfalt unserer alten Messungen zu zweifeln, hatte ich keinen Grund. Um so weniger, als aus ihnen, worauf Hr. Arkadiew¹) aufmerksam gemacht hat, mit Sicherheit in Übereinstimmung mit Arkadiews Messungen hervorgeht, daß Kruppin ferromagnetisch ist, d. h. eine Permeabilität > 1 besitzt, was damals Laugwitz und mir unbekannt war.²)

---

1) W. Arkadiew, Ann. d. Phys. 45. S. 133. 1914.

2) Deshalb können im folgenden die theoretischen und experimentellen Werte für Kruppin nicht miteinander verglichen werden, da der Wert für die Permeabilität uns nicht bekannt ist.

Bei der Betrachtung der beiden Tabb. 1 u. 2 drängte sich mir sofort eine andere, äußerst triviale Erklärung auf, daß nämlich in der Arbeit von Laugwitz und mir durch ein Versehen beim Druck die beiden Spalten des Reflexionsvermögens und der Durchlässigkeit miteinander vertauscht sein könnten. In der Tat würden dann wenigstens die Größenordnungen von $R$ und $D$ in Theorie und Experiment miteinander übereinstimmen. Mit absoluter Sicherheit konnte ich die Vermutung nicht feststellen, da bei meiner Übersiedlung nach Marburg das betreffende Beobachtungsheft in Verlust geraten zu sein scheint. Ich habe deshalb im hiesigen Institut Hrn. Machts veranlaßt, die fraglichen Messungen zu wiederholen.

## § 2.

Die Wellen wurden erzeugt mit Hilfe des von Mie(1)) angegebenen Erregers, der sehr schwach gedämpfte Wellen liefert; sie hatten eine Länge $\lambda$ von 27 cm. Die Gitter waren genau so gebaut, wie in der Arbeit von Laugwitz und mir; der elektrische Vektor lag natürlich parallel den Drahtachsen. Im übrigen war die Versuchsanordnung die bei solchen Messungen übliche; sie litt an dem Übelstande, daß die Gitterdimensionen etwas klein waren gegenüber der Wellenlänge, daß also wahrscheinlich durch Beugungseffekte die gewonnenen Zahlen etwas verfälscht sind. Es mußte der hohen Kosten wegen darauf verzichtet werden, größere Gitter herzustellen.

Von Wichtigkeit war die Frage, was der benutzte Detektor anzeigt, d. h. welcher Größe die Galvanometerausschläge proportional sind. Ein Thermoelement nach Klemenčič zeigt $\overline{\mathfrak{E}^2}$ an, d. h. den Mittelwert des Quadrates der elektrischen Feldstärke; bei Benutzung eines solchen sind die Galvanometerausschläge also der Energie direkt proportional. Ob das gleiche für den benutzten Detektor galt, konnte auf folgende Weise entschieden werden:

Reflexionsvermögen und Durchlässigkeit eines gewöhnlichen Hertzschen Gitters sind, wie Rubens und Ritter(2)) schon vor langer Zeit zeigten und ich gelegentlich bestätigen konnte, gleich $\cos^4 \varphi$ bzw. $\sin^4 \varphi$, wenn $\varphi$ der Winkel zwischen

---

1) G. Mie, Phys. Zeitschr. 11. S. 1035. 1910.

2) H. Rubens und Ritter, Wied. Ann. 40. S. 55. 1890.

den Drahtachsen und dem elektrischen Vektor ist. Zeigt der Detektor nun gleichfalls $\mathfrak{E}^2$ an, so müssen die Galvanometerausschläge bei verschiedenen Werten von $\varphi$, als Funktion von $\varphi$ betrachtet, sich wie $\cos^4 \varphi$ bzw. $\sin^4 \varphi$ verhalten. *Dies ergab sich in der Tat so genau, als gemessen werden konnte,* womit die aufgeworfene Frage für den benutzten Detektor entschieden ist.

In der folgenden Tab. 3 sind die von Hrn. Machts beobachteten mit den nach Gans berechneten Werten von $R$, $D$, $A$ zusammengestellt.

Tabelle 3.

| Material | $R$ | | $D$ | | $A$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | beob. Proz. | ber. Proz. | beob. Proz. | ber. Proz. | beob. Proz. | ber. Proz. |
| Silber . . . . . . . . . . | 63,6 | 73,0 | 34,2 | 25,7 | 2,2 | 1,3 |
| Platin . . . . . . . . . . | 60,5 | 70,5 | 33,0 | 25,8 | 6,5 | 3,7 |
| Manganin . . . . . . . . . | 57,4 | 65,0 | 31,8 | 24,5 | 10,8 | 10,5 |
| Kruppin . . . . . . . . . . | 50,7 | 60,5 | 27,9 | 23,6 | 21,4 | 15,9 |

Nach diesen Ergebnissen ist es wohl zweifellos, daß in der früheren Arbeit einfach die beiden Spalten $R$ und $D$ vertauscht worden sind, denn nach Vornahme der Vertauschung stimmen die neuen mit den alten Zahlen fast genau überein, und ebenso stimmen die experimentellen Zahlen der Größenordnung nach mit den theoretischen überein. Die noch vorhandene Abweichung kann, wie wir oben schon andeuteten, durch Beugungseffekte verschuldet sein, und es ist wahrscheinlich auch; von vornherein wäre es allerdings auch denkbar, daß die Abweichungen der Theorie zur Last zu legen wären, die ja nur eine angenäherte ist. Einige Betrachtungen in § 4 machen dies aber unwahrscheinlich.

Noch auf einen anderen Punkt sei hier hingewiesen. In einem Nachtrage[1]) zu seiner Abhandlung macht Hr. Gans darauf aufmerksam, daß, wenn man das Reflexionsvermögen $R$ als Funktion der Wurzel aus dem Gleichstromwiderstande aufzeichnet, man nach seiner Theorie eine nach unten konkave Kurve erhält, während die (vermeintlichen) $R$-Werte unserer früheren Arbeit eine konvexe ergeben. Dies ist richtig. Vertauscht man jedoch die beiden Spalten für $R$ und $D$ miteinander, so ergeben auch unsere alten Messungen eine nach unten konkave Kurve. Dennoch möchte ich darauf kein großes Gewicht legen, weil ich die Messungen nicht für genau genug halte, um dies mit Sicherheit zu entscheiden. Z. B. geben die neu gemessenen $R$-Werte des Hrn. Machts wieder eine nach oben schwach konkave Kurve. Man brauchte aber z. B. nur den $R$-Wert für Silber, nämlich 63,6 Proz. in etwa 62,6 Proz. umzuändern, so hätte man wieder eine nach unten konkave Kurve. Eine derartige Genauigkeit besitzen eben die Messungen nicht, daß man mit Sicherheit zwischen diesen beiden Zahlen entscheiden könnte. Ich habe auch keinen Wert darauf gelegt, die Meßgenauigkeit zu verbessern, weil mir ohnehin klar zu sein scheint, daß die vermeintlichen großen Abweichungen von der Theorie nicht existieren, sondern einem Versehen zuzuschreiben sind.

---

[1]) R. Gans, Ann. d. Phys. 66. S. 427. 1921.

## § 3.

Hr. Gans hat seine Theorie nur auf metallische Gitter angewendet; sie paßt jedoch auch auf dielektrische Gitter, welche mehrfach von Laugwitz und mir selbst untersucht worden sind. Hr. Machts hat auch mit dielektrischen Gittern Messungen angestellt, von denen im folgenden einige Ergebnisse mitgeteilt werden, die in der Tab. 4 enthalten sind, deren erste Spalte die Konstanten der Gitter mitteilt.

Tabelle 4.

| Konstanten der Gitter | | $R$ | | $D$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\varrho$ in cm | $a$ in cm | beob. | ber. | beob. | ber. |
| 0,4 | 2 | 90,0 Proz. | 88,5 Proz. | 6 Proz. | 11,5 Proz. |
| 0,4 | 4 | 80 | 79,2 | 15 | 11,8 |
| 0,4 | 8 | 74 | — | 25 | — |
| 0,075 | 1 | 2,6 | 2,75 | 97 | 97,25 |
| 0,075 | 2 | 1,25 | 0,7 | 97,25 | 99,3 |
| 0,075 | 4 | 0,2 | 0,2 | 98,2 | 99,8 |

Hier ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment eher noch besser als bei den metallischen Gittern, jedenfalls durchaus befriedigend.

## § 4.

Die Gansche Theorie ist eine angenäherte. Sie beruht darauf, daß in großer Entfernung vom Gitter die Form der reflektierten und durchgelassenen Wellen bekannt ist: Es sind angenähert *ebene* Wellen, die mit je einem unbekannten Faktor multipliziert auftreten, der das Reflexions- bzw. Durchlaßvermögen mißt. In unmittelbarer Umgebung des Gitters löst Gans nicht die Wellengleichung $\Delta u + k^2 u = 0$, sondern das elektrostatische Problem $\Delta u = 0$, und schließt beide Lösungen an der Grenze dieser Raumgebiete aneinander. Dieses Verfahren ist natürlich nur unter gewissen Bedingungen erlaubt und es wäre wünschenswert, den Grad der Näherung ersehen zu können, was die Kenntnis der strengen Theorie voraussetzt. Im hiesigen Institut hat sich Hr. Dr. R. Weyrich mit dieser Frage beschäftigt, und es ist ihm gelungen, die exakte Lösung zu finden, worüber er selbst berichten wird. Hier sollen einige vorläufige Betrachtungen Platz finden, die auf folgendem Gedanken beruhen: Die exakte Theorie der Beugung an einem Zylinder ist bekannt. Wenn man auf diesen Fall die Gansche Theorie überträgt, so ist hier der Vergleich durchführbar, was gewisse Rückschlüsse auf die Brauchbarkeit der Ganschen Näherung beim Gitterproblem zuläßt.

Sei der Zylinderradius $\varrho$, so grenzen wir um den Zylinder ein konzentrisches Kreisgebiet vom Radius $R$ ab, der selbst natürlich größer als $\varrho$ ist, aber noch klein gegen die Wellenlänge $\lambda$ sei; daher ist a fortiori $\varrho < \lambda$. Dieses Kreisgebiet nennen wir den Raum I; der übrige Außenraum werde durch II bezeichnet; während die sich auf den Innenraum des Zylinders beziehenden Größen den Index „$i$" erhalten, bekommen die sich auf beide Außenräume I und II beziehenden Größen den Index „$a$".

Dann läßt sich (nach Abspaltung des Zeitfaktors $e^{int}$) ansetzen für den Innenraum:

$$(1) \qquad \mathfrak{E}_i = \sum_0^\infty C_m J_m (k_2 r) \cdot \cos m \varphi \,,$$

wo $k_2 = \sqrt{\frac{\varepsilon 4\pi^2}{\lambda^2} - \frac{8\pi^2 \sigma i}{\lambda c}}$, $J_m$ die Besselsche Funktion erster Art und $m$ter Ordnung ist; die Besselschen Funktionen zweiter Art würden für $r = 0$ unendlich werden, können also im Innenraume nicht auftreten. Im Raum II haben wir die einfallende Welle ($e^{i k_1 r \cos\varphi}$) und die vom Zylinder ausgehenden „gebeugten“ Zylinderwellen, also:

$$\mathfrak{E}_z^{II} = e^{i k_1 r \cos\varphi} + \sum_0^\infty G_m Q_m(k_1 r) \cos m\varphi\,, \tag{2}$$

wo $k_1 = \frac{2\pi}{\lambda}$, $Q_m$ im wesentlichen eine der Hankelschen Zylinderfunktionen ist (man vgl. wegen sämtlicher Bezeichnungen und genauen Bedeutung etwa C. Schaefer und Großmann, Ann. d. Phys. *31.* S. 455. 1910).

Dagegen lautet die Lösung des elektrostatischen Problems in I:

$$\mathfrak{E}_z^{I} = A + B \log r + \sum_1^\infty (D_m r^m + E_m r^{-m}) \cos m\varphi\,. \tag{3}$$

Für dünne Zylinder, die hier vorliegen, darf man sich auf die ersten Glieder der obigen Reihen beschränken ($m = 0$ und $m = 1$).

Für $r = \varrho$ erhält man so die Bedingungen (Stetigkeit der Tangentialkomponenten der elektrischen und magnetischen Kraft):

$$\tag{4} \left\{ \begin{aligned} C_0 J_0(\pi_2) + C_1 J_1(\pi_2) \cos\varphi &= A + B \log\varrho + \left(D_1 \varrho + \frac{E_1}{\varrho}\right) \cos\varphi\,, \\ k_2 C_0 J_0'(\pi_2) + k_2 J_1'(\pi_2) \cos\varphi &= \frac{B}{\varrho} + \left(D_1 - \frac{E_1}{\varrho^2}\right) \cos\varphi\,, \end{aligned} \right.$$

wobei $\pi_1 = k_1 \varrho$, $\pi_2 = k_2 \varrho$ gesetzt ist. Diese Gleichungen zerfallen in die folgenden vier:

$$\tag{5} \left\{ \begin{aligned} C_0 J_0(\pi_2) &= A + B \log\varrho\,, \\ \pi_2 C_0 J_0'(\pi_2) &= B\,, \\ C_1 J_1(\pi_2) &= D_1 \varrho + \frac{E_1}{\varrho}\,, \\ \pi_2 J_1'(\pi_2) &= D_1 \varrho - \frac{E_1}{\varrho}\,. \end{aligned} \right.$$

An der Grenze der Außenräume I und II sind (2) und (3) aneinander anzuschließen, wobei zu beachten ist, daß $k_1 R$ eine kleine Größe ist. Dafür ist angenähert:

$$\tag{6} \left\{ \begin{aligned} e^{i k_1 R \cos\varphi} &= 1 + i k_1 R \cos\varphi\,, \\ Q_0(k_1 R) &= \log \frac{2}{\gamma k_1 i} - \log R\,, \\ Q_1(k_1 R) &= \frac{1}{k_1 R}\,. \end{aligned} \right.$$

Damit folgt, da für $r = R$ ja $\mathfrak{E}_a^{\mathrm{I}} = \mathfrak{E}_a^{\mathrm{II}}$ zu setzen ist:

$$(7)\quad \begin{cases} A + B \log R + \left(D_1 R + \dfrac{E_1}{R}\right) \cos\varphi = 1 + i k_1 R \cos\varphi \\ \qquad\qquad + G_0 Q_0 (k_1 R) + G_1 \cdot Q_1 (k_1 R) \cos\varphi \end{cases}$$

und das zerfällt wieder in:

$$(8)\quad \begin{cases} A + B \log R = 1 + G_0 (k_1 \mathrm{R}) = 1 + G_0 \log \dfrac{2}{\gamma k_1 i} - G_0 \log R, \\ D_1 R - \dfrac{E_1}{R} = i k_1 R + G_1 Q_1 (k_1 R) = i k_1 R + \dfrac{G_1}{k_1 R}. \end{cases}$$

Nach Gans gelten diese Gleichungen für jeden zulässigen Wert von $R$; also ist weiter durch Zerfall von (8):

$$(9)\quad \begin{cases} A = 1 + G_0 \log \dfrac{2}{\gamma k_1 i}, \\ B = - G_0, \\ D_1 = i k_1, \\ E_1 = \dfrac{G_1}{k_1}. \end{cases}$$

Aus (5) und (9) ergeben sich folgende Werte für die uns interessierenden Koeffizienten $G_0$ und $G_1$:

$$(10)\quad \begin{cases} G_0 \doteq \dfrac{1}{\log \dfrac{\gamma k_1 i \varrho}{2} - \dfrac{J_0(\pi_2)}{\pi_2 J_0'(\pi_2)}}, \\ G_1 = \dfrac{1 - \pi_2 J_1'(\pi_2)/J_1(\pi_2)}{1 + \pi_2 J_1'(\pi_2)/J_1(\pi_2)}. \end{cases}$$

Diese Werte stimmen natürlich nicht mit den exakten Werten überein; sie müssen aber für kleines $\varrho/\lambda$ in diese übergehen. Die Rechnung zeigt, daß dies für unendlich gut leitende und endlich leitende Zylinder tatsächlich der Fall ist, für dielektrische Zylinder ebenfalls, wenn die Dielektrizitätskonstante $E$ groß gegen 1 ist.

Man darf also wohl annehmen, daß die angenäherte Theorie von Gans beim Gitter ebenso hinreichend ist, wie bei dem einzelnen Zylinder.

## § 5.

Folgende allgemeine Bemerkungen können vielleicht noch von Interesse sein. Alle Gittertheorien, auch die von Herr Gans, machen die Voraussetzung, daß $\varrho < a < \lambda$ sein soll. Der innere *physikalische* Grund dafür scheint mir der zu sein, daß man in diesem Falle — bei metallischen Gittern wenigstens, an die man meistens gedacht hat — weit entfernt ist von den Stellen der Eigenschwingungen der einzelnen Gitterdrähte. Bei dielektrischen Gittern braucht dies nicht der Fall zu sein, und dann muß die erwähnte Näherungstheorie versagen. Schon vor längerer Zeit habe ich in Gemeinschaft mit H. Stallwitz[1]) den Fall eines *drei*dimensional aufgebauten Gitters aus dielektrischen Stäben nach den Methoden der Dispersionstheorie untersucht. Hier interessiert uns natürlich nur der Fall, daß die Gitterstäbe parallel dem elektrischen Vektor sind und für diesen Fall haben wir in der genannten Arbeit sowohl den Brechungsindex $\nu$ als auch den Extinktionskoeffizienten $\varkappa$ berechnet. Diese Werte als Funktion von $\varrho/\lambda$ sind in der folgenden Tabelle aufgeführt, zugleich mit dem Werte $R$ des Reflexionsvermögens, das nach der Beerschen Formel:

$$R = \frac{(\nu - 1)^2 + \varkappa^2}{(\nu + 1)^2 + \varkappa^2}$$

berechnet ist. In dem angegebenen Gebiet von $\varrho/\lambda$ liegt eine Eigenschwingung, und zwar angenähert bei 0,015; eine zweite liegt etwas außerhalb dieses Gebietes bei 0,042.

| $\varrho/\sigma$ | $\nu$ | $\varkappa$ | $R$ in Proz. |
|---|---|---|---|
| 0,040 | 0,752 | 2,538 | 68,4 |
| 0,029 | 0,803 | 1,302 | 35,1 |
| 0,020 | 1,699 | 2,363 | 47,2 |
| 0,017 | 2,516 | 2,800 | 50,2 |
| 0,015 | 3,005 | 2,848 | 52,3 |
| 0,014 | 3,463 | 2,759 | 49,7 |
| 0,013 | 3,942 | 2,243 | 44,4 |
| 0,011 | 4,215 | 1,413 | 40,7 |
| 0,010 | 4,132 | 0,851 | 38,9 |

In diesem Gebiete mußte also ein dreidimensional aufgebautes Gitter unzweifelhaft von der auch von Gans benutzten üblichen Näherungstheorie abweichen, indem eben in der Nähe der Eigenschwingungen starke Schwankungen des Reflexionsvermögens auftreten müssen (als Folge der an eben diesen Stellen auftretenden anomalen Dispersion und starken Extinktion). Es erschien lohnend, einen orientierenden

---

1) Cl. Schaefer u. H. Stallwitz, Ann. d. Phys. 50. S. 217ff. 1916.

Versuch zu machen. Es wurden *drei* Hertzsche Gitter aus Wasserstäben mit folgenden Dimensionen gebaut:

$$\varrho = 0{,}8 \text{ cm}, \quad a = 4 \text{ cm};$$

das Wellenlängenintervall reichte von 18 cm bis 64 cm, so daß die Bedingung $\varrho < a < \lambda$ dauernd erfüllt blieb; $\varrho/\lambda$ änderte sich gerade in dem in der Tabelle benutzten Intervall von 0,01 bis 0,04. Die drei Gitter wurden hintereinander in einem Abstande von 4 cm aufgestellt und bildeten so ein dreidimensionales Gebilde, dessen Reflexionsvermögen nun bestimmt wurde. Der Versuch lieferte das erwartete Ergebnis, indem, wie die Fig. 1 zeigt, $R$ in der Nähe der Eigenschwingungen starke Schwankungen aufweist und sehr erhebliche Werte annimmt. Die Figur zeigt ferner, wie Experiment und *Dispersions*theorie recht gut übereinstimmen; die vorhandenen Abweichungen sind ohne Zweifel dem provisorischen Charakter des Versuchs zur Last zu legen. Ganz analoge Ergebnisse erhielt man auch bei Verwendung *eines* Hertzschen Gitters. Hier würde die Gansche Theorie, auf das dielektrische Gitter angewandt, versagen müssen, weil sie auf die Eigenschwingungen keine Rücksicht nimmt. Es erschien wichtig, auf diesen Punkt hinzuweisen, weil er zeigt, wie wünschenswert es wäre, über die dankenswerte Gansche Theorie hinaus die exakte Theorie zu besitzen.

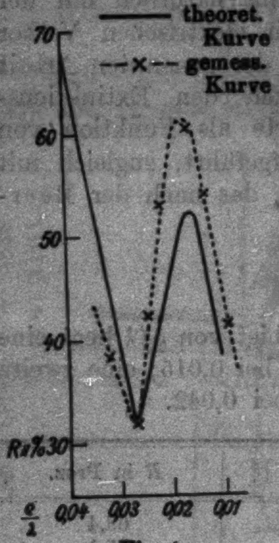


Fig. 1.

Marburg, Physikalisches Institut der Universität,
im Dezember 1923.

(Eingegangen 10. Dezember 1923.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

[illegible] 10/11.

[illegible] Differentialmethode. [illegible] . . . . . . . . 805

[illegible] Über schiefe Lichtwellen in großer Ent[illegible] Flächen . . . . . . . . . 825

[illegible] Wallot. Über Sicht und Schwellen in schwach [illegible] Medien. Experimenteller Beitrag zur Lösung des [illegible] von der Form des blauen Himmels . . . . . . . . 847

[illegible] Schmidt. Zur Kenntnis der Absorptionskanten[illegible] . . . . . . . . . 862

---

[illegible] der Annalen wird von den unten(?) genannten Herren [illegible] Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien [illegible] an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse [illegible] Leopoldstraße 91.

[illegible] gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in [illegible] den fertigen Druck für die verwendeten Raum nicht zu [illegible]

[illegible] Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, [illegible] Verlag bekannt gegeben werden.

[illegible] liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit [illegible] mehr gewünscht werden, so muß dies [illegible] Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen [illegible] Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden [illegible] an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

[illegible] Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen [illegible] innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist [illegible] und Verlagsbuchhandlung gestattet.

[illegible] sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den [illegible] besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript [illegible] Da die Figuren fortan möglichst in den [illegible] ist die Stelle des Manuskriptes recht genau [illegible]

[illegible] am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes [illegible] und zwar möglichst in der in den „Fortschritten [illegible] mit Angabe des Namens und Vornamens, [illegible]

1924. № 12.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 74.

---

## 1. *Die Messung der spezifischen Wärme $C_v$ von Gasen mittels der Differentialmethode.*

### *II. Mitteilung;*

### *von Max Trautz und Konrad Hebbel.*

Für die Messung der spezifischen Wärme von Gasen waren bisher nur wenige sichere Methoden bekannt. Von diesen ist an erster Stelle die von den Herren **Scheel** und **Heuse** ausgebaute Durchströmungsmethode zu nennen und die von Hrn. **Eucken** ausgearbeitete Methode zur Messung bei tiefen Temperaturen. Die Durchströmungsmethode liefert unmittelbar nur Werte für $C_p$, die **Eucken**sche Methode ist nur bei tiefen Temperaturen anwendbar, und selbst da vornehmlich nur für Helium oder Wasserstoff. Ihr besonderer Wert liegt darin, daß sie Werte für $C_v$ liefert, also für die grundsätzlich einfachere Größe. Bei beiden ist zur Erzielung sicherer Ergebnisse ein großer Aufwand von Zeit und Sorgfalt erforderlich. Die elektrische Differentialmethode liefert unmittelbar Werte für $C_v$; sie ist in bezug auf die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit ihrer Ergebnisse bisher von keiner anderen Methode übertroffen worden, und hat sich zugleich in der Handhabung sehr einfach erwiesen.

Seit der Fertigstellung der Arbeiten mit dieser Methode [**Trautz** und **Großkinsky**[1]] sind nunmehr über zwei Jahre verstrichen. Die günstigen Ergebnisse, die damals mit der Methode erzielt wurden, führten zu dem Entschluß, sie apparativ weiter auszubauen.

Es war ein neuer Apparat zu konstruieren, der es ermöglichen sollte, noch offene *Fragen über die Genauigkeit bzw. Definiertheit der Absolutwerte* zu beantworten. Es mußte untersucht werden, ob die Variation der apparativen Anordnung einen Einfluß auf die Meßresultate ausübt. Ausschaltung gegebenenfalls vorhandener derartiger Einflüsse mußte dann die endgültige Diskussion der Absolutwerte ermöglichen.

---

[1] **M. Trautz** u. **O. Großkinsky**, Ann. d. Phys. 67. S. 462. 1922 und Dissertation Heidelberg 1921.

Der *Meßbereich der Methode* war bisher auf Zimmertemperatur beschränkt. Die Vorarbeiten zur Erweiterung desselben über einige hundert Grad sollten in Angriff genommen werden. Das Ziel, alle Gase mit der gleichen Genauigkeit und Sicherheit messen zu können, hatte bei der neuen Apparatur in den Vordergrund zu treten.

Das Prinzip der Methode erfordert die Konstruktion einer Apparatur von außergewöhnlichen Abmessungen, insbesondere wenn eine sichere Ausschaltung sämtlicher apparativen Einflüsse für alle Gase und höhere Temperaturen angestrebt wird.

Trotz der Ungunst der Verhältnisse beschlossen wir, die Arbeit in diesem Sinne aufzunehmen. Denn die Betriebskosten der Messungen selbst sind gering, wenn auch die Anlage selbst ein größeres Objekt darstellt. Es lag von vornherein auf der Hand, daß die derzeitigen wirtschaftlichen Verhältnisse die Arbeit sehr erschweren würden. Die Apparatur sollte in allen ihren Teilen zu einer Ausführung kommen, die ein sicheres Arbeiten jederzeit gewährleistet hätte. Durch die dauernde Entwertung unserer Mittel war dies leider später nicht mehr immer möglich. Für durch Unglücksfälle zerstörte Teile war bisher nicht immer voller Ersatz zu beschaffen.

## I. Das Prinzip der Differentialmethode.

Die größte Fehlerquelle bei allen bisherigen Methoden zur Messung spezifischer Wärmen von Gasen lag im allgemeinen darin, daß die von vornherein schwer angebbaren und daher unsicheren Korrektionen für den Wärmeaustausch mit der Umgebung im Verhältnis zu den zur Messung benötigten Wärmemengen bzw. zu der Kapazität der zur Messung gelangenden Gasmassen zu groß sind.

Bei der Ausarbeitung einer neuen Methode mußte also versucht werden, den Wärmeaustausch möglichst klein zu machen. Dies Ziel zu erreichen ist nicht schwer: das Gas übernimmt seinen kalorimetrischen Schutz selbst und ist zugleich selbst Thermometer. Nur bei dieser Anordnung fallen die Korrektionen für Wärmeableitung fort. Ein kleines „Wärmewölkchen", das man in dem Gase selbst erzeugt und das ihm die Energie zur Messung zuführt, löst diese Aufgabe. Dieses Wölkchen dehnt sich alsdann in dem Gas aus und steigt in ihm auf. Wenn man dann die Messung machen kann, ehe Teile des Wölkchens an die Gefäßwände angestoßen sind, so ist das erstrebte Ziel erreicht. Dem Wölkchen muß also die Möglichkeit gegeben werden, möglichst lange zu „wandern“. Um ein zu schnelles Erreichen der Wände zu vermeiden, muß ein Gefäß von recht großer Ausdehnung zur Anwendung kommen. Wählt man gleichzeitig die Energiemenge so klein, als die Druckmessung (vgl. w. u. und II, III, IVa und VI) es eben erlaubt, ohne daß sich dadurch wiederum Unsicherheiten bei der Manometerablesung einstellen, so arbeiten diese beiden Faktoren gemeinsam auf einen erstrebten Idealzustand hin (IVa u. b).

Die in Frage kommende Energie wird dem Gas mit einem „Heizbäumchen“ aus dünnstem Platinblech (III) zugeführt. Als Stromquelle dient ein Transformator (vgl. ebendort). Der durch Öffnung des Primärkreises induzierte Stromstoß gibt durch das Bäumchen seine Energie an das Gas ab. Die erhitzten Gasteile steigen sofort auf, eine Wärmeableitung an die Heizkörper selbst kommt nicht in Frage (IVb und c).

Die Temperaturerhöhung des Gases wird an seiner Druckerhöhung bei konstantem Volumen gemessen (IVc). Sie gibt nur eine mittlere Temperaturerhöhung des gesamten Gases an (IVa). Eine Messung dieser Druckerhöhung kommt bei den Ansprüchen, die wir an die Genauigkeit stellen, nicht in Betracht, weil sie zu klein und von zu kurzer Dauer wäre.

Diese Unsicherheiten werden umgangen, wenn man diesem Gas ein anderes in einem nach gleichen Gesichtspunkten gebauten Gefäß entgegenschaltet (Trautz). Sind beide genau gleich groß, die Energiezufuhr in beiden dieselbe, die Gasart in beiden gleich, so muß ein zwischen beide Gefäße geschaltetes Manometer bei der Energiezufuhr in Ruhe bleiben. Ersetzt man im ersten Gefäß (Gasflasche) den Gasinhalt durch das zu untersuchende Gas, so tritt bei Energiezufuhr eine Verschiebung des Manometers ein. Sie kann kompensiert werden, indem man das Volumen des anderen Gefäßes (Meßflasche) entsprechend verkleinert oder vergrößert. Zu diesem Zweck läßt man aus der Meßflasche genau bekannte Ölmengen [ein- bzw.] ausfließen. Ist die spezifische Wärme des Gases in der Meßflasche bekannt, so gibt das Verhältnis der beiden in der Meßflasche benützten Volumina unmittelbar das Verhältnis der spezifischen Wärmen der beiden Gasarten in der Gasflasche an (s. u.). Als Vergleichsgas mit bekannter spez. Wärme wurde bisher bei allen Messungen reine $CO_2$-freie Luft genommen, für die sehr sicher erscheinende Zahlen bekannt sind (VI). In

Aussicht genommen ist auch, diese durch Argon zu ersetzen (Messung von $C_v$ in $R/2$ als Einheit).[1]

Die Ausführung der Messung und Auswertung ergibt sich dann wie folgt:

Zunächst werden beide Flaschen mit dem gleichen Vergleichsgas gefüllt, und durch Einstellen der passenden Ölmenge der Manometerausschlag Null erzielt. Das ergibt für das Volumen der Meßflasche den Wert $V_1'$. Alsdann wird das Vergleichsgas in der Gasflasche durch das zu untersuchende Gas ersetzt und wieder die Ölmenge bis zum Ausschlag Null variiert. Das gibt den Wert $V_2'$ in der Meßflasche. Daraus folgt das Rohergebnis an Hand folgender Überlegungen:

**Verhältnisse in beiden Flaschen bei Druckgleichgewicht und Füllung:**

| | a) der beiden Flaschen mit dem Vergleichsgas. | | b) der Gasflasche mit dem zu untersuchenden Gas. | |
|---|---|---|---|---|
| | Meßfl. | Gasfl. | Meßfl. | Gasfl. |
| Volumen des Gasraumes . . . | $V_1'$ | $V_1''$ | $V_2'$ | $V_2''$ |
| Energiemenge . . . . . . . . | $Q_1'$ | $Q_1''$ | $Q_2'$ | $Q_2''$ |
| Molzahl des Gasinhaltes . . . . | $n_1'$ | $n_1''$ | $n_2'$ | $n_2''$ |
| Temperatur bzw. | $d\,T_1'$ | $d\,T_1''$ | $d\,T_2'$ | $d\,T_2''$ |
| Druckerhöhung . . . . . . . . . | $d\,p_1'$ | $d\,p_1''$ | $d\,p_2'$ | $d\,p_2''$ |
| Spez. Wärme des Gasinhaltes . | $C_{vV}$ | $C_{vV}$ | $C_{vV}$ | $C_{vM}$ |

Hierin sind die Größen der Meßflasche mit ′, die der Gasflasche mit ″ bezeichnet. Die spez. Wärme des Vergleichsgases ist als $C_{vV}$, die des zu messenden Gases als $C_{vM}$ bezeichnet.

Daraus kommt an Hand thermodynamischer Überlegungen

a) für die Meßflasche:

$$Q_1' = Q_2' = C_{vV} \cdot n_1' \cdot d\,T_1' = C_{vV} \cdot n_2' \cdot d\,T_2'$$

$$n_1' \cdot d\,T_1' = n_2' \cdot d\,T'_2 .$$

b) für die Gasflasche:

$$Q_1'' = Q_2'' = C_{vV} \cdot n_1'' \cdot d\,T_1'' = C_{vV} \cdot n_2'' \cdot d\,T_2''$$

$$C_{vM} = C_{vV} \cdot \frac{d\,T_1'' \cdot n_1''}{d\,T_2'' \cdot n_2''} .$$

Ersetzt man durch Einführung der Spannungskoeffizienten $\beta$ die Temperatursteigerung durch die Drucksteigerung, so kommt:

$$dT_1' = \frac{dp_1'}{\beta_1}, \quad dT_2' = \frac{dp_2'}{\beta_1}, \quad \Big| \quad dT_1'' = \frac{dp_1''}{\beta_1}, \quad dT_2'' = \frac{dp_2''}{\beta_2} .$$

---

[1] M. Trautz, Lehrb. d. Chemie. **2.** S. 65. 1923.

Hierin ist $\beta_1$ der Spannungskoeffizient des Vergleichsgases, $\beta_2$ der des zu messenden Gases. Dann ist also:

$$\frac{n_1'}{n_2'} = \frac{dp_2'}{dp_1'}, \qquad \Big| \qquad C_{vM} = C_{vV} \frac{dp_1'' \cdot n_1'' \cdot \beta_2}{dp_2'' \cdot n_2'' \cdot \beta_1}.$$

Da $n_1'/n_2'$ das Verhältnis der Molzahlen in der Meßflasche angibt, das Gas aber jeweils dasselbe ist, so kann man statt ihm streng das der zugehörigen Volumina setzen:

$$\frac{dp_2'}{dp_1'} = \frac{V_1'}{V_2'}.$$

Durch den Versuch wird die Bedingung erfüllt:

$$dp_1' = dp_1'' \quad \text{und} \quad dp_2' = dp_2'',$$

also ist

$$\frac{dp_1''}{dp_2''} = \frac{dp_1'}{dp_2'} = \frac{V_2'}{V_1'}.$$

Dies führt, zusammen mit der letzten Gleichung für die Gasflasche, zu dem Endergebnis:

$$C_{v_M} = C_{v_V} \cdot \frac{V_2'}{V_1'} \cdot \frac{n_1'' \cdot \beta_2}{n_2'' \cdot \beta_1}$$

(Rohergebnis) (Korrektionen).

Von ausschlaggebender Wichtigkeit ist also, daß $Q_1' = Q_2'$ und $Q_1'' = Q_2''$ ist, weil sonst die Grundbedingung, auf der diese Ableitung fußt, nicht erfüllt ist. Die Kontrolle wird auf später zu beschreibende Weise erzielt (IIIc).

Wie das Endergebnis zeigt, fallen die Korrektionen bei Messungen an idealen Gasen heraus. Ebenso ist das Volumen der Gasflasche an sich für die Auswertung belanglos (V).

Diese Ausführungen behalten nur dann ihre Gültigkeit, wenn das Gas, welches ja selbst als Gasthermometer benutzt wird, auch wirklich die Mitteltemperatur des ganzen Gases richtig anzeigt. Denn durch das Wärmewölkchen, bzw. den Stromstoß wird ja nicht das ganze Gas, sondern nur ein Teil desselben erwärmt. Auf dieser Tatsache beruht ja das Prinzip der Methode. Diese Bedingung ist nur dann erfüllt, wenn die *Temperatur des Wölkchens*, wie in IVa näher erläutert, *diejenige seiner Umgebung nur* um so *wenig überschreitet*, daß dadurch die spezifische Wärme der Gasteile im Wölkchen noch nicht soweit geändert wird, daß es mit der Differentialmethode noch zu bemerken wäre. Theoretische Betrachtungen über die

Erfüllung dieser Bedingung, wie sie in der eingangs genannten Arbeit gemacht wurden, konnten darüber nichts Entscheidendes aussagen, obgleich sie die Beantwortung im günstigen Sinne sehr wahrscheinlich machten. Sie ist deshalb einer experimentellen Prüfung unterzogen worden, welche sehr günstige Ergebnisse zeitigte, die in vorliegender Arbeit mitgeteilt werden (IV).

Versuche, den möglichenfalls vorhandenen *Wärmerückstand in den Heizkörpern* quantitativ zu bestimmen, konnten infolge der Unmöglichkeit der Beschaffung der experimentellen Hilfsmittel noch nicht zu einem sicheren Ende geführt werden. Genaue Zahlen über die Wärmeverluste durch Strahlung und durch Ableitung an die Gefäßwände infolge der durch adiabatische Kompression eingetretenen Erwärmung des Gasrestes liegen aus gleichen Gründen noch nicht vor, sind aber nicht wichtig, da es von vornherein in dem Wesen einer Differentialmethode liegt, daß sich solche Fehler weitestgehend herausheben, zumal wenn, wie hier, ihre Absolutbeträge sehr klein sind (IVc, VII). Hinzu kommt, daß die Untersuchungen, über die im folgenden berichtet werden wird, gezeigt haben, daß eine Entstellung der Meßergebnisse durch solche Faktoren mit den bisherigen Hilfsmitteln überhaupt noch nicht hat nachgewiesen werden können.

Auch die Unsicherheit über die Definiertheit der Meßtemperaturen ist hiermit endgültig beseitigt.

## II. Gesichtspunkte für die neue Versuchsanordnung.

Die Anforderungen, die wir nach dem Vorausgegangenen an den im Laufe der beiden letzten Jahre neu gebauten Apparat stellten, waren also folgende:

Der Apparat sollte von vornherein so gebaut werden, daß es später damit möglich sein sollte, auch *Messungen bei höheren Temperaturen* (bis etwa 600°) auszuführen. Bei der bisherigen Anordnung waren beide Flaschen (Gas- und Meßflasche) in ein und denselben Thermostaten eingebaut gewesen. Es mußte jetzt mit zwei Thermostaten gearbeitet werden: einem für die Meßflasche, die stets auf konstanter Temperatur blieb; einem für die Gasflasche, der von Zimmertemperatur an aufwärts eine stets genau definierte und konstante Temperatur zu geben war.

Bei den *Wasserstoffmessungen* (Trautz und Großkinsky, a. a. O.) hatte sich gezeigt, daß die Höhe der Flasche nicht ausreichte, d. h. daß das Wölkchen an der Decke anstieß, ehe die Messung bewerkstelligt werden konnte. Um allgemeine *Anwendbarkeit für alle Gase* zu erzielen, mußte die Gasflasche also noch höher und aus einem von Gasen praktisch nicht angreifbaren Material genommen werden. Dies war zugleich Vorbedingung für die beabsichtigte Untersuchung der thermischen Beschaffenheit des Wölkchens. Zu gleichem Zweck war der *Heizkörper* so anzuordnen, daß er leicht entfernt, durch einen gleichen *aus anderem Material* ersetzt, und in seiner *Höhenlage* verschoben werden konnte, ohne sonst eine namhafte Änderung am System vornehmen zu müssen (IIIa).

## III. Der Apparat.

Es wird zuerst die Meßflasche, dann die Gasflasche beschrieben. Daran schließen sich die Teile an, die man keiner von beiden als allein zugehörig zuweisen kann.

Fig. 1a u. 1b zeigt einen etwas schematisierten Querschnitt durch die beiden Flaschen. Eine vollkommen getreue Wiedergabe hätte manche Stellen so überlastet, daß Wichtiges vor Unwichtigem nicht mehr hervorgetreten wäre. Die Größenverhältnisse entsprechen aber durchaus den Tatsachen. Fig. 1c zeigt den wahren Grundriß der beiden Flaschen (Querschnitt in Höhe des Manometers). Daraus geht die Stellung der beiden Flaschen zueinander und zu dem Manometer hervor.

### A. Meßflasche.

Die eigentliche Meßflasche war ein außen glasierter Steingutzylinder $AA'BB'$ von 1 m Höhe und etwa 30 cm lichter Weite, der mit der Öffnung nach unten in einen Eisenkopf (Flaschenhals) $CC'C''D''D'D$ eingekittet war. Den eigentlichen Verschluß bildet eine Eisenplatte $EE'$. Diese trägt das Heizbäumchen $H$, ferner das Druckableitungsrohr $F$ aus Messing (lichte Weite 6 cm). Von der Stelle $cc'$ an verengert es sich konisch auf 2 cm lichte Weite bei $dd'$ und endet in einer Verschraubung. Durch diese führt ein Glasrohr von gleicher Weite zum Glashahn $G$ von 2 cm Bohrung weiter. Ein Schliff vermittelt die Fortsetzung mit einem engeren Rohr, ein Druckschlauch *cc'* von 3 mm lichter Weite die Verbindung mit dem Manometer.

Das Druckableitungsrohr wird auf der Platte *EE'* von einem Zinkzylinder *abb'a'* gehalten. Dieser hat ferner den Zweck, den Raum bis zum Beginn des Steingutzylinders möglichst zu verkleinern. Mit Hilfe einer Stopfbüchse *J* führt ein weiteres Rohr *KK'* durch die Platte *EE'*. Dieses Rohr trägt vakuumdicht verschlossen die Stromzuleitungen zu dem Heizbäumchen *H*.

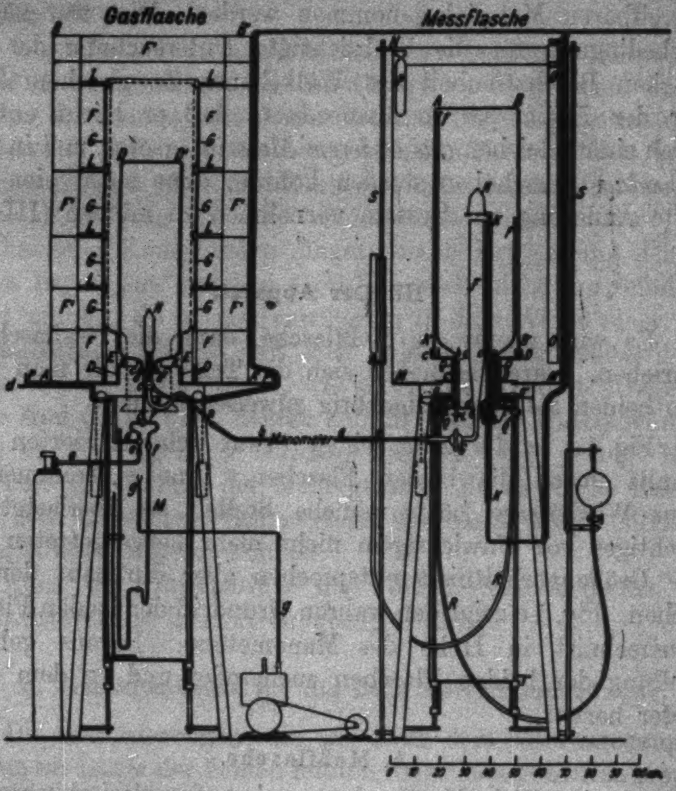


**Fig. 1b.** **Fig. 1a.**

Mit Hilfe der Stopfbüchse kann die Höhenlage des Bäumchens beliebig variiert werden (II und IVa).

Das Heizbäumchen selbst besteht aus drei hintereinander geschalteten, nebeneinander angeordneten Platinbandstreifen von 4 mm Breite, 10 mm Länge und 0,002 mm Dicke (Dissertation **Großkinsky** bzw. a. a. O., Fig. 1, S. 476 u. 472). Ein kleiner Hahn *L* in der Platte *EE'* ermöglicht die letzten Ölreste abzulassen.

Zwei Messingrohre *f* und *f'*, die durch den Flaschenhals in den Schliffen *g* und *g'* enden, dienen der Gaszu- und abfuhr. Auf diese Metallschliffe sind Glasschliffe mit anschließenden Glashähnen aufgesetzt.

Der eiserne Flaschenhals trägt je an den Stellen *CD*, *C'D'*, *C''D''* einen angeschweißten Flansch. Auf dem obersten ruht zwischen zwei aufgesetzten Eisenbändern der Steingutzylinder. Der mittlere lagert auf dem Boden eines großen Wasserthermostaten *MNN'M'* aus Eisen. Der untere trägt die Verschlußplatte *EE'*. Durch den Eisenkopf gehen verschraubt weiterhin neun Rohrleitungen *Q*. Sie münden innen genau in der Höhe *CD*, außen in je einem Messinghahn. An diese schließen verschraubt acht Metallschläuche an, die ihrerseits in acht Meßgefäßen enden. Eines von diesen trägt eine Einteilung auf 5 ccm. Alle andern sind auf festen Inhalt bei verschiedenen Temperaturen geeicht. Mit Hilfe dieser Gefäße kann jede beliebige Ölmenge bis zu 45 Ltr. abgemessen werden. Die neunte Leitung *Q* endet in ein Ölstandsrohr. Die Meßgefäße laufen an eisernen Rundstangen *S* und sind in jeder Höhe feststellbar. Die Füllung und Entleerung der Flasche geschieht durch Hoch- und Tiefstellen der Meßgefäße. Die Metallschläuche (Metallschlauchfabrik Pforzheim) ließen auf die Dauer, wohl infolge der starken Durchbiegung, etwas Öl durch. Sie mußten nach einiger Zeit mit fest anliegenden Gummischläuchen überzogen werden.

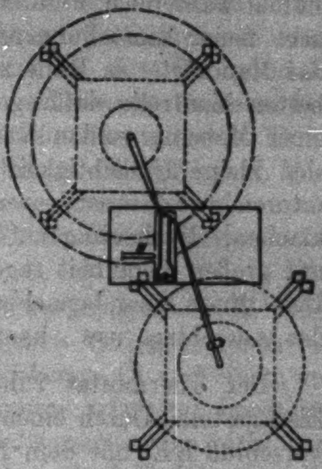


Fig. 1c.

Die Rührung des Thermostaten erfolgt mit zwei bis fast auf den Boden reichenden, elektrisch angetriebenen Turbinenrührern *O*. Die Heizung mit 3 großen elektrischen Heizlampen *P*. Diese haben sich als die einzige brauchbare Heizung für den

Thermostaten erwiesen. Die Temperatur wird mit einem Toluolregulator und einer Starkstromwippe geregelt. Infolge der großen Trägheit des Thermostaten ist die Temperaturkonstanz sehr gut. Auf Trägheit allein kann man aber selbst bei einer kleinen Temperaturdifferenz gegen Zimmertemperatur nicht arbeiten. Setzt der Regulator aus irgendeinem Grund einmal während 5 Minuten aus, so ist ein weiteres Messen erst nach neuer Einstellung möglich. Andernfalls gelingt es nicht, das Manometer in Ruhe zu halten. So ist das Manometer zur besten Kontrolle dafür geworden, daß der ganze Apparat bei einer Messung vollkommen in Ordnung ist. Liegt irgendwo eine kleine Undichtigkeit oder eine Stelle ungleicher Temperaturen vor, so ist es unmöglich, eine sichere Messung zu machen. Nach einiger Übung kann man bei jeder Messung mit großer Sicherheit sagen, ob sie zuverlässig ist oder nicht. Das Öffnen einer benachbarten Tür, ein Windstoß im Moment des Ausschlags usw., kann z. B. stören.

Der Thermostat ruht auf einem massiven vierbeinigen Eisengestell. Durch einen Fahrstuhl *T* kann man den ganzen Verschluß *EE'* mit dem Heizbäumchen sicher entfernen, ohne Gefahr zu laufen, den feinsten und äußerst zerbrechlichen Teil des ganzen Apparats, das Heizbäumchen, zu zerstören. Hierzu genügt manchmal ein etwas heftiger Luftstrom. Das Volumen der Meßflasche wurde durch Einwägen von Wasser bestimmt. Die Eichung wurde zweimal ausgeführt. Ihr Mittelwert ergab 81,147 l bei 16°. Die Differenz der beiden gefundenen Werte betrug 34 ccm. Das ist eine Unsicherheit von 0,3‰ an diesem Gesamtvolumen. Dieser Betrag fällt in die Fehlergrenze (VI). Dies Volumen beginnt genau an den Enden der neun Rohrleitungen *Q*. Wird der Apparat zu einer Messung vorbereitet, so werden zunächst alle Schläuche und Leitungen mit Öl gefüllt, ebenso der ganze Flaschenhals bis zu den Enden der Rohre *Q*, Dieses Volumen kommt für die Messung nicht mehr in Betracht. Füllt man dann sämtliche Meßgefäße bis zur Marke auf, so ist der Apparat zur Messung bereit. Zieht man von dem durch Eichung gefundenen Volumen das der hereinragenden Teile ab, das der außerhalb der Flasche liegenden Luftdruckleitung hinzu, so kommt man für diese Ölfüllung auf ein Gasvolumen von 81,045 l (16°). Dies nennen wir das *Volumen bei Normalölstand.* Geht man zu anderen Temperaturen über, so kann man die Ausdehnung des Steingutzylinders vernachlässigen, nicht aber die des Öls. Da es sehr lange dauert, bis das Öl die Temperatur des Thermostaten wirklich angenommen hat, vorher aber keine Messung möglich ist (siehe oben), so arbeiten wir nur noch auf Ölausfluß. Das Öl wird also vor der Messung vollkommen in die Flasche eingelassen. Bei Benutzung von 25 l Öl ist dann der Gasraum bei 16° gleich 56,045 l. Dazu wird pro Grad Temperaturerhöhung der empirisch durch Messung des Ausdehnungskoeffizienten des Öls gefundene Wert 0,0195 l addiert. Der dann verbleibende *Gasraum* heißt der *bei Meßölstand*. Da die Meßgefäße auf verschiedene Temperaturen geeicht sind, läßt man bis zur betreffenden Marke ausfließen. Sobald dann auf diese Weise der Manometerausschlag Null erzielt ist, bedarf man keiner weiteren Umrechnungen mehr.

Die empfindlichste und unzuverlässigste Stelle dieses Apparats war die Kittstelle zwischen Steingutzylinder und Eisenkopf. Man kann nur mit trockenem Öl und einem ganz trockenen, bzw. dampffreien Gasraum arbeiten. Sonst entstehen Niederschläge auf dem Heizbäumchen, die nicht leicht zu entfernen sind und eine Reproduzierbarkeit der Ausschläge schlechtweg unmöglich machen (VI). Auch ist es dann nicht möglich, einen Gleichgewichtszustand zu erreichen.

### B. Die Gasflasche.

Die Abänderungen zur Erweiterung des Meßbereichs der Methode bis zu einigen hundert Grad und auf alle Gase muß vor allem an der Gasflasche vorgenommen werden (II). Als Gasflasche diente vorläufig noch eine Glasflasche *CDD'C'* von etwa 36 l Inhalt und 82 cm Höhe, da eine Quarzflasche von 1 m Höhe implodierte. Die Messungen bei höheren Temperaturen mußten deshalb auf spätere Zeiten verschoben werden und sind heute in Arbeit.

Das Druckableitungsrohr *aa* ist wieder an der Verschlußplatte *dd'* befestigt. Der Druckschlauch *ab* vermittelt die Verbindung mit dem Manometer. Die Platte trägt auch das Heizbäumchen *H*. Form und Größe des Druckableitungsrohrs sind leicht aus der Zeichnung zu entnehmen. Es ist dem früher (Trautz u. Großkinsky, a. a. O.) verwendeten sehr ähnlich. Der Abstand des Heizbäumchens vom Flaschenboden beträgt hier etwa 55 cm. Ein Rohr *cc*, durch die Verschlußplatte in den Flaschenhals ragend, gestattet durch die Verbindung *ceg* die Flasche auszupumpen; durch *ddcc* mit reiner, $CO_2$-freier trockener Luft zu füllen, durch *ccee* mit dem zu untersuchenden Gas. Durch *ccff* wird der Druck in der Flasche an einem Manometer überwacht.

Die Gasflasche ruht auf einem gleichen Eisengestell wie die Meßflasche. Die Unterlage ist eine 2 cm starke Eisenplatte *PP'*. Zwei Ringe *D* aus Bandeisen sind in diese eingelassen. Auf dem inneren dieser Ringe liegt auf einer Eisenplatte ein Gipskranz *K*, der nach der Flasche gegossen wurde. Auf ihm ruht die Gasflasche sehr sicher und ist sonst nirgends befestigt. Die Figur zeigt auch den Umriß der alten Quarzflasche.

Der elektrische Ofen ist auf der Grundplatte *CC'* errichtet. Vier ringförmige Heiznetze aus Chromnickelband dienen der Wärmeerzeugung. Die Unterteilung in verschiedene Abschnitte verschiedener Höhe soll die Temperaturregulierung erleichtern. Vier Chamotteringe *L* tragen die Heiznetze und trennen sie voneinander (Stettiner Chamottefabrik A.-G.). Zur Wärmeisolierung wählten wir Kieselgur. Die Isolierung wurde aus besonders dazu hergestellten Segmenten aus Kieselgursteinen ausgeführt. Sie besteht aus einer inneren Schicht *F*, die gleichzeitig die Chamotteringe trägt, und einer äußeren Umhüllung *F'*. Diese Kieselgurisolierung ist ausgeführt von der Firma Grünzweig & Hartmann in Ludwigshafen a. Rh. Sie stellte uns die Hälfte des Materials kostenlos zur Verfügung und ließ den Aufbau im Laboratorium durch geschulte Facharbeiter in hervorragender Weise ausführen. Auch nach oben hin war der Ofen durch Kieselgur gleicher Wandstärke abgeschlossen. Die Stromzuführung für den Ofen, seine Temperaturregulierung und die Temperaturmessung ist, da für diese Arbeit belanglos, nicht beschrieben.

Aus der schon kurz erläuterten Fig. 1c geht auch die Anordnung und Größe des Manometers hervor. Es handelt sich um dasselbe abgeänderte Fuesssche Differentialmanometer, das (Trautz u. Großkinsky, a. a. O., S. 474) bereits ausführlich beschrieben ist. Die Ablesung erfolgt mit einem Mikroskop von 25facher Vergrößerung. Sämtliche in Eisen ausgeführten Teile sind mit Ausnahme des Wasserthermostaten aus der mechanischen Werkstätte des Hrn. L. Fix in Heidelberg hervorgegangen. Es gereicht uns zur Freude, ihm an dieser Stelle unseren besonderen Dank auszusprechen. Die Messingteile stammen meist von der Firma **Desaga**, hier.

### C. Die elektrische Anlage.

Die elektrische Anlage zur Meßenergiezufuhr ist schematisch in Fig. 2 dargestellt. Als Stromquelle für den Transformator diente wieder eine 30-Voltbatterie; für den Sekundärkreis der gleiche Transformator und Unterbrecher (**Trautz** u. **Groß-kinsky**, a. a. O.). Im Gegensatz zu der früheren Anordnung sind die beiden Heizbäumchen jetzt hintereinander geschaltet. Man gewinnt dadurch zwei Vorteile: Zunächst wird man von den Stromschwankungen oder Temperaturschwankungen im Transformator bedeutend unabhängiger (die Schwankungen waren sehr klein, ein Einfluß konnte nicht festgestellt werden). Durch einen zu einem Bäumchen parallel gelegten Stöpselwiderstand *A* kann die Energieverteilung auf beide Heizkörper leicht erheblich verändert werden. So war es leicht möglich, für fast jeden beliebigen Ölstand eine Nullstellung des Manometers zu erreichen.

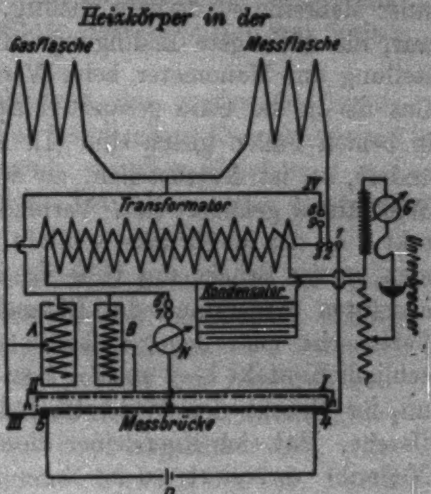


Fig. 2.

Wie in Fig. 1a und b angedeutet, sind alle Leitungen zur Vermeidung von magnetischen oder elektrischen Einflüssen in innen hochisolierte Metallrohre verlegt.

Der Primärkreis (Fig. 2, auch IV) enthält Batterie, Regulierwiderstand, elektrisch ausgelösten Hg-Unterbrecher, Primärwicklung des Transformators, einen ihm parallel geschalteten Kondensator und ein Weber(Ampere)meter *G*.

Der Sekundärkreis (Fig. 2, IVa) besteht aus Sekundärwicklung, Hg-Kontakt 2—3, den beiden Heizbäumchen und dem Präzisionswiderstand *A*.

Alle anderen Leitungen und Kontakte dienen lediglich der Kontrolle über die Widerstände der Heizbäumchen. Die Batterie *D* für die Meßbrücke ist gewöhnlich nicht eingeschaltet. *N* ist ein Nullinstrument. Für die folgenden Betrachtungen nehmen wir jedoch immer an, daß die Brücke Strom hat. Schließt man Kontakt 1—2, dann 6—7, so kann man an der Brücke direkt das Widerstandsverhältnis ablesen, bzw. kontrollieren. Die Überprüfung dieses Verhältnisses innerhalb einer Meßreihe ist deshalb wichtig, weil nur, wenn es konstant war, die wichtigste Bedingung erfüllt ist, d. h. bei der Nullstellung am Manometer beim Vergleich Luft-Luft und Luft-Gas die in die Gase gesandten Energiemengen auch wirklich in beiden Fällen gleich sind (I). Hat sich das Verhältnis geändert, so ist festzustellen, an welchem Bäumchen sich der Widerstand geändert hat. Verbindet man Leitung I mit Kontakt 4 an der Meßbrücke, schließt dann Kontakt 6—7, so liest man an der Brücke mit Hilfe des Präzisionswiderstands *B* den absoluten Widerstand des Bäumchens in der Gasflasche ab. Vertauscht man dagegen bei 5 die Leitungen III und II, schließt Kontakt 1—2 und 6—7, so erfährt man aus der Stellung an der Brücke den Widerstand des Bäumchens in der Meßflasche. Hat sich irgendeiner dieser Widerstände während der Meßreihe verändert, so ist diese zu verwerfen. Bei gut verlöteten Leitungen kommt dies in der Regel nicht vor.

## IV. Untersuchungen über die Erfüllung des Prinzips der Methode bei der Messung und über die Definiertheit der Meßtemperaturen.

Zunächst wenden wir uns von der Differentialmethode ab und untersuchen nur eine der Flaschen und ihr Verhalten bei der Messung.

Es handelt sich dabei zuerst um den Beweis der Existenz eines Wölkchens, welches eine Zeit frei im Gasraum schwebt. Wenngleich bei Vorversuchen (Trautz u. Helmer) durch Bildung von Salmiaknebeln dies Wölkchen sichtbar zu machen war, so war damit doch noch nichts Quantitatives über die thermischen Eigenschaften des Wölkchens ausgesagt. Diese wurden durch Aufnahme der Druck-Zeit-Kurven in einer der beiden Flaschen untersucht.

### A. Untersuchungen an Druck-Zeit-Kurven.

Bildet sich in der Tat ein solches frei schwebendes Wölkchen aus, so ist für den Beweis seiner Existenz die Erfüllung folgender Bedingungen erforderlich, aber auch hinreichend:

1. Der Heizkörper hat seine Energie vollkommen abgegeben, bevor die erste Wärmeenergie an irgendeine Wand des Gefäßes auftreffen und dort wieder abgegeben werden kann, abgesehen von solcher aus der adiabatischen Arbeit, die das Wölkchen gegen das gesamte Restgas leistet (vgl. weiter unten).
2. Da das Aufsteigen des Wölkchens eine gewisse bestimmte Geschwindigkeit hat, muß dies bei gleichem Energieaufwand durch Verkürzung des Abstands zwischen Heizkörper und Wandung in der aufgenommenen Druckkurve zum Ausdruck kommen.

Um die Bedingung 2 untersuchen zu können, ist der Heizkörper in seiner Höhenlage verschiebbar angeordnet (IIIa). Wie schon früher (a. a. O.) angegeben wurde, kommt das Wölkchen in der Druckkurve durch ein, eine gewisse Zeit hindurch konstantes Maximum zum Ausdruck, da dem Gas während dieser Zeit praktisch Wärme weder zu- noch abgeführt wird. (Bedingung 1 und 2.) Dieses Maximum besteht in der Tat. Damit ist die Existenz des Wölkchens bewiesen.

Die Dauer des Maximums ist abhängig einmal vom Abstand des Heizkörpers von der Wand, anderseits von der aufgewendeten Energie; denn durch diese ist seine Temperatur bestimmt, und ein Wölkchen höherer Temperatur hat einen stärkeren Auftrieb.

Um jede subjektive Täuschung auszuschließen, wurden die Druckkurven photographisch aufgenommen. Die Ausmessung von Aufnahmen, die an der Meßflasche unter 12 verschiedenen Bedingungen gemacht wurden, erbrachten die in Tabelle I zusammengestellten Resultate.

Die Kurven selbst können leider nur zeichnerisch wiedergegeben werden. Die Aufnahmen waren Streifen von 6 cm Breite und bis zu 1 m Länge. In Fig. 3a sind einige dieser Kurven möglichst naturgetreu wiedergegeben. Die Zeitmessung geschah mit einem elektromagnetisch bewegten Zeiger, der alle 5 Sek. erregt wurde. Der Kurvenbeginn deutet den Zeit-

Tabelle I.

| Kurve Nr. | Wb (Amp.) i. Pr. kr. | Beginn des Maximums[1]) | Ende des Maximums | Dauer des Maximums | Wolkenweg | Gas | Temp. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | nach 3 Sek. | nach 16 Sek. | 13 Sek. | 33 cm | Luft | 17,3 |
| 2 | 1,5 | „ 4 „ | „ 10,9 „ | 6,9 „ | 33 „ | „ | 17,3 |
| 3 | 2 | „ 5,2 „ | „ 8,4 „ | 3,2 „ | 33 „ | „ | 17,3 |
| 4 | 2,5 | „ 6,5 „ | „ 6,9 „ | 0,4 „ | 33 „ | „ | 17,3 |
| 5 | 3 | Maximum | bei 5,5 Sek. | 0,0 „ | 33 „ | „ | 17,3 |
| 6 | 1 | nach 3 Sek. | nach 2 Sek. | 9,0 „ | 23 cm | „ | 17,3 |
| 7 | 1,5 | „ 4 „ | „ 8,6 „ | 4,6 „ | 23 „ | „ | 17,3 |
| 8 | 2 | „ 5,2 „ | „ 6,2 „ | 1,0 „ | 23 „ | „ | 17,3 |
| 9 | 2,5 | Maximum | bei 5,0 Sek. | 0,0 „ | 23 „ | „ | 17,3 |
| 10 | 3,0 | „ | „ 4,0 „ | 0,0 „ | 23 „ | „ | 17,3 |
| 11 | 1 | nach 3 Sek. | nach 16,0 Sek. | 13 „ | 33 cm | „ | 17,3 |
| 12 | 2 | „ 5,3 „ | „ 8,5 „ | 3,2 „ | 33 „ | „ | 17,3 |

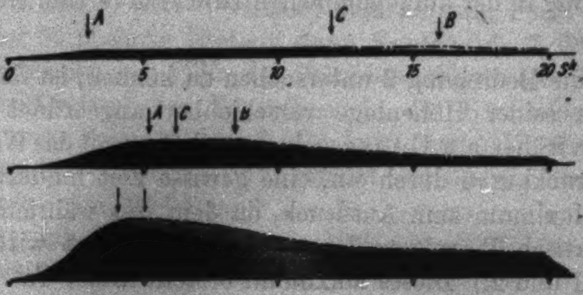


Fig. 3a. Beispiele für einige Druck-Zeit-Kurven.

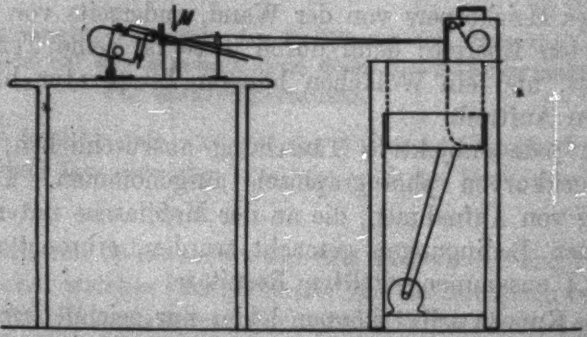


Fig. 3b. Die Anordnung zur Aufnahme der Druck-Zeit-Kurven.

---

[1] Berechnet in Sekunden nach der Stromunterbrechung im Primärkreis. Nr. 11 und 12 sind Wiederholungen von 1 und 3 bei geringerer Umlaufsgeschwindigkeit und größerer Entfernung des Registrierapparats.

punkt der Unterbrechung im Primärkreis an. Bei *A* beginnt das Maximum und endet bei *B* bei normalem Wolkenweg; bei verkürztem schon bei *C*. Die punktförmigen Maxima sind mit einem Pfeil ohne nähere Bezeichnung gekennzeichnet. In den Kurvenbildern des nächsten Kapitels (Fig. 4a—c) haben diese Buchstaben die gleiche Bedeutung. In Fig. 3a sind die Kurvenbilder für 1, 2 und 3 Weber (Amp.) wiedergegeben. Die schwarz angelegten sind die bei verkürztem Wolkenweg. Der Unterschied gegen die bei langem Wolkenweg ist schraffiert gezeichnet bzw. gestrichelt begrenzt.

Die von uns angewandte Methode zur photographischen Aufnahme der Druckkurven ist im Prinzip sehr einfach (Fig. 3b). Aus einem parallel gerichteten Lichtbündel einer Bogenlampe ward mit einem breiten Spalt ein Lichtband ausgeblendet, welches schräg nach unten gerichtet auf den einen Manometerschenkel (*M*) fiel. Es ging vorher durch eine große planparallele Küvette mit fließendem Wasser. (Alle Wärmewirkungen der Lichtquelle müssen wegen ihrer starken Wirkung auf das Manometer sorgsam ferngehalten werden.) Durch Verstellen der Lampe oder des Einfallwinkels des Lichtbands findet man leicht eine Stellung, bei der im Glas des Manometerschenkels ein Lichtreflex auftritt, der sich gegen den mit Flüssigkeit gefüllten Teil des Schenkels scharf absetzt. Dieser Reflex wird mit einer Linse auf den Spalt des photographischen Registrierapparats gerichtet. Neigung des ganzen Registrierapparats bringt seinen Spalt mit dem Manometerschenkel in eine Ebene. So kommen die scharf schwarz gegen weiß abgesetzten Bilder zustande. Die Schärfe des Rands der Kurven hängt wesentlich von der passenden Stellung der Lichtquelle ab.

Besonders deutlich tritt die Existenz des Wölkchens bei graphischer Darstellung der gewonnenen Resultate hervor (nach Tab. I).

Schwebte das Wölkchen nicht aufwärts, so wäre die längere Dauer des Maximums bei Verlängerung des Wolkenwegs nicht zu erklären (vgl. Beding. 2). Daß die Wanderungsdauer für 10 cm Wolkenweg (Differenz des Abstands des Heizkörpers von der Decke bei Hoch- und Tiefstellung) mit steigender Stromstärke im Primärkreis abnimmt, liegt auf der Hand: das stärker erwärmte Wölkchen hat einen stärkeren Auftrieb.

Mit steigender Energiezufuhr wird die fertige Ausbildung des Wölkchens immer mehr verzögert (Fig. 4a); zufolge oben Gesagtem trifft es auch immer früher auf die Wandung auf, d. h. die Dauer des konstanten Maximums wird immer geringer (Fig. 4a u. b). Schließlich tritt nur noch ein punktförmiges Maximum auf (Tab. 1, Kurven Nr. 5, 9, 10, Fig. 4a). Für $2^1/_2$ Weber(Amp.) tritt zum Beispiel bei langem Wolkenweg noch ein kurz andauerndes Maximum auf, bei kurzem Wolkenweg keines mehr. Bei höheren Weber(Amp.)zahlen tritt bei der jetzigen apparativen Anordnung überhaupt keines mehr auf, unter solchen Bedingungen kann also auch nicht mehr

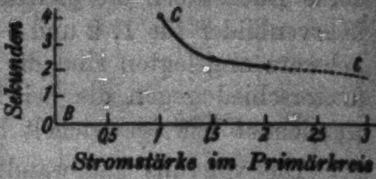


Fig. 4c.

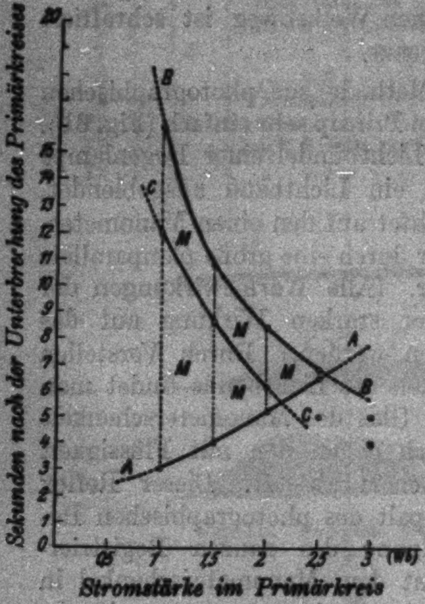


Fig. 4a.

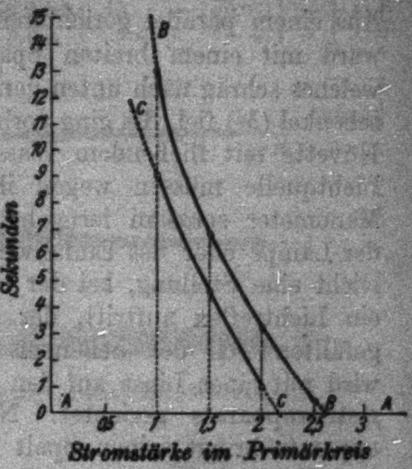


Fig. 4b.

**Fig. 4a. Abhängigkeit des Beginns und des Endes des konstanten Maximums von der Stromstärke.**

**Fig. 4b. Abhängigkeit der Dauer des konstanten Maximums von der Stromstärke.**

**Fig. 4c. Abhängigkeit der Wanderungsdauer für 10 cm Wolkenweg von der Stromstärke.**

gemessen werden. Das Prinzip und die Anwendbarkeit der Methode sind an die Existenz des Wölkchens gebunden, und zwar an die gleichzeitige Existenz sowohl in der Meßflasche, als auch in der Gasflasche. Fallen solche Zustände nicht zeitlich zusammen, so ist die Methode nicht anwendbar. Die Dauer des konstanten Maximums ergibt sich somit als eine Apparatkonstante. Sie hängt von der Höhe der Gefäße (Länge des Wolkenwegs) und von dem Widerstand des Heizkörpers ab (aufgewandte Energiemenge). Für die Meßflasche unseres neuen Apparats kann man aus Fig. 4a sofort ablesen, wann und wo sicher gemessen werden kann. In dem von den beiden Kurven *A* und *B* eingeschlossenen Gebiet *M* ist die Messung bestimmt möglich, in den anderen Gebieten nicht oder nicht sicher. Da Beginn und Dauer des geraden Stücks durch Änderung der Stromstärke ziemlich weitgehend verändert werden können, so ist wohl anzunehmen, daß dies Ziel in allen Fällen zu erreichen ist. Die Daten für die zeitliche Existenz des Wölkchens sind in jedem einzelnen Fall vorher festzulegen, d. h. für jedes Gas und für jeden größeren Temperaturabstand. Dies kann jetzt ebensogut auf subjektivem Weg geschehen.

Um die vorhergehenden Betrachtungen vollkommen einwandfrei zu gestalten, ist noch zu beweisen, daß der Heizkörper zu Beginn des geraden Maximums auch wirklich seine ganze Energie an das Gas abgegeben hat, d. h. daß er zu dieser Zeit dieselbe Temperatur wiedererlangt hat, die er vor dem Versuch hatte. Den Beweis dafür wird der nächste Abschnitt bringen.

Wie das nach den früheren so genau reproduzierbaren Werten nicht anders zu erwarten war, hat eine genaue Abmessung der Größe der Ausschläge gezeigt, daß diese stets gleich groß sind. Auch hierüber wird der nächste Abschnitt noch Näheres berichten.

Was die Wärmeableitung des durch die Entstehung des Wölkchens adiabatisch komprimierten Restgases an die Gefäßwände anlangt, so ist diese aus den Druckkurven nicht mehr zu erkennen, obgleich die Empfindlichkeit unseres Manometers außerordentlich hoch ist. Hat die Flasche einen ganz kleinen Fehler, z. B. eine kleine Undichtigkeit, so ist es ganz unmöglich, eine richtige Kurve mit konstantem Maximum zu erhalten (Kontrolle der Flasche mit dem Manometer II). Bei der Aufnahme der Kurven mußte der zweite Manometerschenkel an eine künstliche Atmosphäre angeschlossen werden, die in einem genau arbeitenden Thermostaten untergebracht war. War der andere Schenkel frei gegen die Luft geöffnet, so genügten die Luftstörungen, verursacht durch die Nähe des Experimentators, um eine Aufnahme unmöglich zu machen. Wenn also die Fehler, die durch Ableitung von Wärme an die Außenwände entstehen, schon bei Benutzung nur einer Flasche nicht mehr zu beobachten sind, also in die Fehlergrenze fallen, so tun sie es um so mehr, wenn wir wieder zur Differentialmethode übergehen. Es ist also durch den Versuch entschieden, daß dieser Fehler zu vernachlässigen ist (vgl. auch den Schluß dieses Kapitels).

Ferner lassen die Druckkurven auch über die absoluten Meßtemperaturen etwas Bestimmtes aussagen.

Es liegt die Vermutung nahe, daß die Meßtemperatur durch die in das Gas gesandte Wärmemenge gefälscht werden könne, m. a. W. daß diese nicht mit der ursprünglichen Temperatur des Gases übereinstimmt. Jedoch ließen schon die früheren Ergebnisse (Trautz und Großkinsky, a. a. O.) schließen, daß dies nicht der Fall ist. Es zeigte sich nämlich, daß eine Variation der Stromstärke im Primärkreis in gewissen Grenzen nur eine ganz geringfügige Änderung der Meßergebnisse hervorrief, während eine Änderung der Temperatur der Gasflasche die gefundenen Werte der spezifischen Wärme weit mehr beeinflußte. Ein zweiter Beweis dafür, daß die Erwärmung des Wölkchens nur so gering ist, daß der Temperaturkoeffizient der spezifischen Wärme des betreffenden Gases noch nicht wesentlich auf das gesamte Ergebnis wirkt, ist das konstante Maximum in den Druckkurven. Während das Wölkchen schwebt, kühlt es sich jedenfalls ab, indem es dem umgebenden Gas Wärme zuführt. Wäre es also hoch erhitzt, so müßte allein durch diese Abkühlung der Druck in der Flasche steigen, denn bei höherer Temperatur hat die spezifische Wärme einen höheren Betrag, d. h. die Wärmemenge, die bei der Abkühlung frei wird, ist größer als diejenige, die notwendig ist, um die mittlere Temperatur zwischen den vorher wärmer bzw. kälter gewesenen Gasteilen hervorzurufen. M. a. W., diese mittlere Temperatur ist jetzt höher, der Druck steigt also lediglich durch Abkühlung des Wölkchens. Innerhalb unserer Fehler-(Beobachtungs)grenzen ist dies aber nicht der Fall. Der Einwand, daß wir uns in einem Gebiet befinden könnten, worin der Temperaturkoeffizient sehr klein ist, wird dadurch hinfällig, daß eine geringe Änderung der Temperatur der Gasflasche eine merkliche Größe des Temperaturkoeffizienten selbst zum mindesten sehr wahrscheinlich macht. Leider läßt sich infolge der frühzeitigen Abkühlung des Wölkchens an den Wandungen des Gefäßes die Grenze, wo der Einfluß der Stromstärke in einem an den Druckkurven sichtbaren Maß beginnt, nicht zeigen, denn solange wir das Wölkchen in seinem Laufe verfolgen können, ist das Maximum konstant, eine zur Zeitachse parallele Gerade.

Zur Erzielung größtmöglicher Genauigkeit muß man die Meßenergie möglichst klein und den Wolkenweg möglichst lang machen (große Höhe der Flaschen). So könnte man einen idealen Meßzustand, ein sehr langes Schweben eines kaum merklich über seine Umgebungstemperatur erhitzten Wölkchens erstreben. Dabei würden dann auch die Verschiedenheiten der Korrektionsglieder für verschiedene Gase immer mehr zurücktreten.

Die aus der Differentialmethode erhaltenen Zahlen würden dann denen der wahren spezifischen Wärme genau gleich werden. Einen Schwellenwert für die Erreichbarkeit dieses Zustands bedingt die Unvollkommenheit unserer Beobachtungswerkzeuge. Daß durch systematische Verfeinerung unseres Manometers und unserer Thermostaten gegenüber unserer heutigen Anordnung noch manches geleistet werden kann, steht außer Zweifel.

### B. Untersuchung der elektrischen Verhältnisse im Primär- und Sekundärkreis an Hand von Strom-Zeitkurven.

Die früheren Ergebnisse (**Trautz** und **Großkinsky**, a.a.O.) ließen ferner voraussehen, daß die Stromverhältnisse in Primär- und Sekundärkreis, und somit die in das Gas gesandten Energiemengen vollkommen reproduzierbar waren, und auch in die nach Vorigem erlaubte Größenordnung fielen. Jedoch schien es erwünscht, diese Verhältnisse messend verfolgen zu können. Zu diesem Zweck wurden die nunmehr folgenden Untersuchungen unternommen.

Wenn die Stromzeitkurve für jeden Versuch bei der durch den Unterbrecher im Primärkreis erfolgten Stromunterbrechung identisch ist, so ist sie es ohne weiteres auch für den Sekundärkreis; vorausgesetzt natürlich, daß an ihm zwischen zwei Versuchen nichts geändert wird.

Aus der Stromzeitkurve des Sekundärkreises kann die Energie berechnet werden, die zu einer Messung an das Gas abgegeben wird. Durch besondere Anordnungen lassen sich die Fragen nach Abkühlungsdauer des Heizbäumchens, und nach seiner Höchsttemperatur entscheiden.

### *a) Primärkreis.*

Zur Untersuchung wurde in den Primärkreis ein Saitengalvanometer gelegt, und der Strom mehrere Male hintereinander eingeschaltet, und dann unter jeweiliger Beobachtung seines Abfalls genau wie bei der eigentlichen Messung unterbrochen. Die Ausschläge des Seitengalvanometers bzw. der Rückgang des Fadens auf die Nullage wurde photographisch registriert. Zur Zeitmessung diente ein Stimmgabelunterbrecher, dessen Schwingungen gleichzeitig mitaufgenommen wurden. Die Stimmgabel macht 50 Schwingungen in der Sekunde. $^1/_{100}$ Sekunde ist also noch ganz unmittelbar abzulesen. Die Unterbrechungskurven wurden für verschiedene Stromstärken aufgenommen: für 0,5, 1, 2, 2,5, 3 Weber (Amp.) im Primärkreis. Das Saitengalvanometer wurde in 4 verschiedenen Schaltungen verwendet:

1. vor dem Unterbrecher bei geöffnetem Sekundärkreis.
2. vor dem Unterbrecher bei geschlossenem Sekundärkreis,
3. wie 1, aber zwischen Transformator und Kondensator,
4. wie 2, „ „ „ „ „

Fig. 5a ist das Schaltungsschema für Fall 1 u. 2; Fig. 5b ist das Schaltungsschema für Fall 3 und 4. Der Kontakt 1—2 erlaubt den Sekundärkreis zu öffnen und zu schließen.

Beim Übereinanderlegen der Kurven für gleiche Ausgangsstromstärken zeigte sich in Größe, Dauer oder Form kein meßbarer Unterschied. Das Saitengalvanometer hatte einen Eigenwiderstand von 9000 Ohm. Um es für die Messung der immerhin verhältnismäßig hohen Stromstärken geeignet zu machen, wurde ihm ein Widerstand von etwa $^1/_{1000}$ Ohm parallel gelegt.

Die Form der Unterbrechungskurven wird durch Fig. 5c gegeben. Die Dauer der Unterbrechung erwies sich von der Stromstärke unabhängig gleich $^{13}/_{100}$ Sekunden. Die Wellenlinie auf der oberen Bildfläche zeigt die Schwingungen des Stimmgabelunterbrechers an.

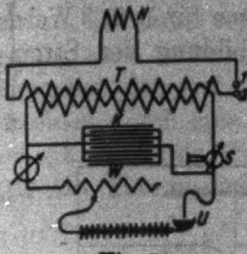


**Fig. 5a.**

*Zeichenerklärung:*
*H = Heizbäumchen*
*T = Transformator*
*K = Kondensator*
*G = Weber(Amp.)met.*
*S = Saitengalvanom.*
*U = Unterbrecher*
*W = Widerstand*

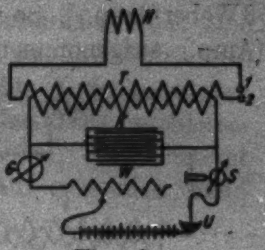


**Fig. 5b.**

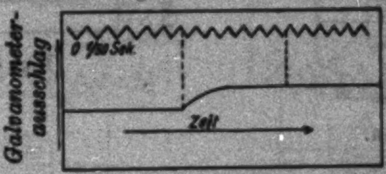


**Fig. 5c.**

### *b) Sekundärkreis.*

Aus den obigen Untersuchungen, aus denen über die Zeitdruckkurven, sowie auch aus den früheren Messungen ergibt sich ohne weiteres, daß auch der im Sekundärkreis induzierte Strom reproduzierbar sein muß.

Die Messung der bei einem Stromstoß in das Gas gesandten Energie war die nächste Aufgabe, da die darüber gemachte Annahme sehr unbestimmt war (a. a. O., S. 465). Ihre Kenntnis ist jedoch notwendig, um den vollständigen Beweis zu erbringen, daß von einer wesentlichen Entstellung der Meßtemperaturen durch die Messung selbst nicht die Rede sein kann. Zu diesem Zweck wurden auch im Sekundärkreis die Stromkurven in der oben genannten Weise photographisch aufgenommen. Schaltungsschema Fig. 6a.

Der Nebenschluß des Galvanometers von $^{1}/_{1000}$ Ohm gab die Sicherheit, daß trotz Einschaltung des Instruments im Kreis der gleiche Strom floß wie bei der Messung. Das Galvanometer wurde empirisch geeicht und die Eichwerte wurden photographisch festgelegt. 1 mm auf dem Bild entsprach 0,25 Weber(Amp.) im Kreis. Jetzt wurde alles genau wie bei der Messung geschaltet, der Primärkreis unterbrochen und der Ausschlag am Saitengalvanometer registriert. Zur Zeitmessung diente wieder der Stimmgabelunterbrecher wie oben. Fig. 6b zeigt die Charakteristik eines Stromstoßes im Sekundärkreis [3 Weber(Amp.)]. So wurden die Stromkurven für 1, 2, 3 Weber (Amp.) aufgenommen. Durch Mittelwertbildung der Stromstärke während je $^1/_{50}$, bzw. an steilen Stellen $^1/_{100}$ Sekunde, wurde die in Wärme umgewandelte elektrische Energie nach dem Jouleschen Gesetz berechnet. Diese Näherungsrechnung genügt hier vollkommen. Die Berechnung erfolgt also nach der Formel:

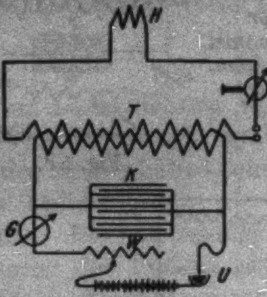


Fig. 6a.

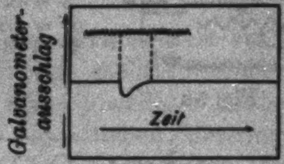


Fig. 6b.

$$Q = (i_1^2 t_1 + i_2^2 t_2 + i_3^2 t_3 + \dots) \text{ W. k. cal.}$$

Auswertung dieser Summe für 1, 2, 3 Weber (Amp.) im Primärkreis gibt die Werte:

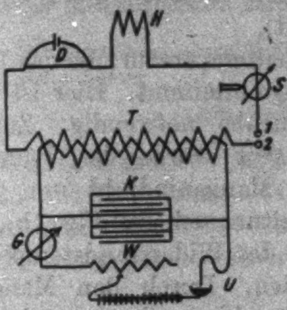
Tabelle II.

| Weber (Amp.) Primärkreis | cal. Sekundärkreis |
|---|---|
| 1 | 0,02 |
| 2 | 0,06 |
| 3 | 0,09 |

Die Höhe der früher angegebenen Werte wird also längst nicht erreicht (a. a. O., S. 465).

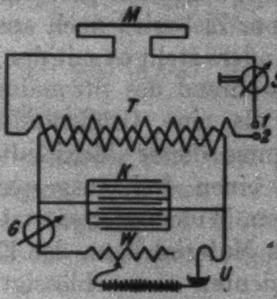
Fernerhin sollte festzustellen versucht werden, wann das Bäumchen sich wieder vollkommen abgekühlt hat und wie hoch es sich im Moment des Stromdurchgangs erhitzt.

Eine prinzipiell hier sicher zum Ziel führende Versuchsanordnung und Reihenfolge ist folgende. Das Bäumchen selbst wird als Widerstandsthermometer benutzt. Es wird einmal der tatsächliche Stromdurchgang aufgenommen (Schaltungsschema 6a). Daraus kann über den Widerstand des Bäumchens nach beendetem Stromstoß aber noch nichts ausgesagt werden. Deshalb setzt man in den Sekundärkreis noch eine zweite, aber konstante Stromquelle ein, so daß durch das Bäumchen dauernd ein kleiner Strom fließt. Dazu benutzten wir einen durch eine Brücke geringen Widerstands geschlossenen Akkumulator (Schaltungsschema Fig. 7a). (Noch besser wäre ein Thermoelement in einem konstant siedenden Bad.)



*D* = Hilfsbatterie mit Gefälledraht

Fig. 7a.



*M* = Manganindraht

Fig. 7b.

Bei genügender Empfindlichkeit des Meßinstruments im Sekundärkreis hätte also eine Widerstandsänderung sichtbar werden müssen. Unter Zugrundelegung des Widerstandstemperaturkoeffizienten des Platins zu 0,004 (Kohlrausch) würde eine Temperaturänderung von 24° einen Ausschlag von 0,1 mm auf dem Registrierstreifen entsprechen. Bei der schlechten Optik des uns zur Verfügung stehenden Saitengalvanometers konnte die Vergrößerung nicht noch weiter getrieben werden, da das Bild des Fadens sowieso schon recht unscharf war. Ein Versuch, die Änderung des Widerstands des Bäumchens durch einen Grad Temperaturerhöhung sichtbar zu machen, hatte deshalb auch einen nicht mehr genau meßbaren Erfolg. Der Kurvenverlauf ist dem ohne Hilfsbatterie sehr ähnlich. In ihrem Abfall ist die Kurve etwas abgeflacht und kehrt etwa $^1/_{50}$ Sekunde später wieder in die Nullage zurück. Die Größe der hierbei eintretenden letzten Abweichung von der Nullage konnte nicht mehr sicher gemessen werden.

Hinzu kommt, daß der Faden durch den kleinen Hilfsstrom etwas, wenn auch wenig, aus der Nullage verschoben wird. Ferner sind die Ausschläge der Temperaturerhöhung nicht absolut genau proportional. Auch hier liegen minimale Fehlerquellen, die wir mit unseren geringen Hilfsmitteln nicht mehr quantitativ bestimmen konnten.

Wenn also noch nicht mit aller Bestimmtheit gesagt werden kann, wann das Bäumchen seine Ausgangstemperatur frühestens wieder erlangt hat, so steht doch immerhin mit großer Sicherheit fest, daß es nach $^7/_{50}$—$^9/_{50}$ Sekunden vollkommen abgekühlt ist (eine weitere Versuchsanordnung mit gleichem Ziel wird noch ausgebaut).

Anders steht es mit der Maximaltemperatur, die das Bäumchen während des Stromdurchgangs annimmt. Hier ist wenig mehr als eine Größenordnungsangabe notwendig. Zur Bestimmung dieser Maximaltemperatur wurde das Bäumchen durch einen frei ausgespannten Manganindraht von genau gleichem Widerstand ersetzt (Schaltungsschema Fig. 7b). Bei diesem Material kann der Einfluß des Widerstandstemperaturkoeffizienten vernachlässigt werden. Durch den Manganindraht mußte also etwas mehr Strom hindurchgehen, als durch die Platinfolie, da sein Eigenwiderstand durch die Erwärmung nicht merklich steigt. Bei sonst genau gleichen Verhältnissen durfte sich also die Stromkurve nicht genau mit der für Platin decken. Aus der Differenz der beiden ließ sich die Erwärmung des Platinbändchens berechnen. Auch hier wirkt die ungenaue Ablesemöglichkeit hindernd auf die Genauigkeit des Messung. Immerhin zeigt die Abmessung der Kurven, wenn man sie so vornimmt, daß sie stets mit Sicherheit etwas zu ungünstige Werte gibt, folgende Verschiedenheiten:

Tabelle III.

| | Stärkster Ausschlag in mm. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Weber (Amp.) im Primärkreis** . . | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 2,5 | 3,0 |
| **Sekundärkreis Platin** . . . . . . | 2,1 | 2,4 | 4,0 | 4,7 | 5,0 |
| „ **Manganin** . . . . | 2,1 | 2,4 | 4,1 | 4,9 | 5,3 |

Unter Zugrundelegung dessen, daß ein Temperaturunterschied von 24° einen Ausschlag von 0,1 mm zur Folge hat, läßt sich schließen, daß der Unterschied der Maximaltemperatur selbst bei 3 Weber (Amp.) im Primärkreis 50° unter keinen Umständen überschreitet. Da nach obigem so gut wie sicher $^1/_{50}$—$^2/_{50}$ Sekunden nach Beendigung des Stromstoßes praktisch die gesamte Wärme vom Heizkörper abgegeben ist, muß eine sehr schnelle Verteilung der Wärme im Gas stattfinden. Es ist nützlich, sich ein Bild darüber machen zu können, in welchem Verhältnis diese Zeiten zu denen stehen, in welchen gemessen werden kann.

Tabelle IV.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Weber (Amp.) im Primärkreis . . . | 0,5 | 1 | 2 | 2,5 | 3 |
| Beginn der Meßmöglichkeit nach . . | 2 | 3 | 5,2 | 6,5 | — |
| Dauer „ „ „ . . | ? | 13 | 3,2 | 0,4 | — |
| Dauer der Abkühlung einschließlich Stromdurchgang . . . . . . . . | 7/50 | 8/50 | 8,5/50 | 9/50 | 9/50 |

(Alle Zeiten in Sekunden.)

Aus den Druckkurven ergibt sich scheinbar eine weit größere Zeit für die Ausbildung des Wölkchens. Dies mag wohl durch die selbstverständlich vorhandene Trägheit des Flüssigkeitsmanometers gegen so rasche Druckschwankungen vorgetäuscht sein.

Schließlich mag zur vollkommenen Überzeugung noch eine kleine Rechnung angefügt werden. Früher (a. a. O., S. 467) wurde die Größe des Wölkchens zu höchstens 0,5 l angenommen. Berechnet man, welche Gasmengen von den oben maximal berechneten Wärmemengen um 1° C erwärmt werden, so ergeben sich für Luft folgende Zahlen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Weber (Amp.) im Primärkreis . . | 1 | 2 | 3 |
| Um 1° erwärmte Gasmenge . . | 62 ccm | 186 ccm | 248 ccm |

Berücksichtigt man, daß zwischen Wärmeabgabe und Meßbeginn eine Zeit von einigen Sekunden verstreicht, daß fernerhin das Wölkchen bestimmt nicht kleiner als die oben errechneten Zahlen ist, so verwundern die Ergebnisse und Folgerungen aus den Zeit-Druck-Kurven nicht mehr. Der Einwand, daß das Wölkchen zu hoch erhitzt wäre, und somit die Meßtemperatur eine merklich andere als die des Gases in der Flasche, ist somit ganz gewiß hinfällig.

Zu beachten ist ferner, daß, wenn abgerundet wurde, dies stets so geschah, daß zu große Werte genommen wurden, d. h. solche, die die Ergebnisse verschlechtern. Selbst wenn man die Annahme machen will, daß die gemessenen Zahlen um 50 Proz. falsch sein sollten, so würden sie dennoch unsere Erwartungen und Ansprüche vollkommen befriedigen und übertreffen.

Untenstehend sind die sämtlichen Werte, die aus diesen Untersuchungen hervorgingen, noch einmal übersichtlich zusammengestellt:

Tabelle V.

| | Stärkster Ausschlag in mm | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Weber (Amp.) im Primärkreis | 0,5 | 1 | 2 | 2,5 | 3 |
| Sekundärkreis Bäumchen | 2,1 | 2,4 | 4,0 | 4,7 | 5,0 |
| „ „ + Stromquelle | 2,0 | 2,3 | 3,9 | 4,6 | 4,9 |
| „ Manganindraht | 2,0 | 2,4 | 4,0 | 4,9 | 5,2 |
| Stromstoß im Primärkreis | — | — | — | — | — |

| | Ausschlagsdauer in Sek. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Weber (Amp.) im Primärkreis | 0,5 | 1 | 2 | 2,5 | 3 |
| Sekundärkreis Bäumchen | 7/50 | 7/50 | 7/50 | 7/50 | 7/50 |
| „ „ + Stromquelle | 7/50 | 8/50 | 8,5/50 | 9/50 | 9/50 |
| „ Manganindraht | 7/50 | 7/50 | 7/50 | 7/50 | 7/50 |
| Stromstoß im Primärkreis | 5,5/50 | 6,5/50 | 6,5/50 | — | 6,5/50 |

Der Vollständigkeit halber möge nicht unerwähnt bleiben, daß langwierige Untersuchungen unternommen wurden, um die Abkühlungsgeschwindigkeit durch andere Methoden genauer festzulegen.

### C. Zusammenfassung und weitere allgemeine Beweisstücke.

In den beiden vorhergehenden Abschnitten ist der Beweis dafür geliefert, daß eine merkliche Entstellung der Messungsergebnisse durch die Messung selbst ausgeschlossen ist. Korrektionen für Wärme-(Energie)-Verluste durch Strahlung oder durch Ableitung an die Gefäßwände können innerhalb unserer Beobachtungsmöglichkeiten experimentell nicht festgestellt werden. Berechnungen an Hand von Ungefährgrößen müssen diesen empirischen Feststellungen weichen. Selbst wenn eine ganz geringe Wärmeableitung stattfindet, so wird ihr Einfluß auf die Messung durch das Prinzip der Differentialmethode um eine Größenordnung herabgesetzt. Ist ein solcher Einfluß also bei den Untersuchungen an einer Flasche allein nicht zu bemerken gewesen, so ist seine Diskussion für die Differentialmethode von vornherein abzuweisen. Einige weitere Zahlen mögen die

Geringfügigkeit der zur Messung zugeführten Energiemengen erläutern und dadurch obige Betrachtungen erhärten. Die Druckerhöhung im Meßmoment beträgt in einer Flasche rund 0,02 mm Hg; die in der Flasche durch adiabatische Kompression des Restgases hervorgerufene Temperaturerhöhung etwa 0,004° C. Bei der Nullstellung des Manometers beläuft sich der tatsächlich noch vorhandene Ausschlag auf $^1/_{35}$—$^1/_{40}$ mm bei einem Durchmesser des Manometerschenkels von 8 mm. An Hand dieser Zahlen läßt sich leicht die außerordentliche Kleinheit der gegebenenfalls in Betracht kommenden Korrektionen errechnen, falls man den dadurch gewonnenen Kriterien eine größere Genauigkeit zuzuschreiben können glaubt, als den nach obigen versuchsmäßig gefundenen.

Überzeugender als alle die oben geschilderten Untersuchungen sind die Meßresultate, die mit der neuen, in III beschriebenen Versuchsanordnung erzielt worden sind. Obgleich z. T. aus ganz anderem Material, und in allen Teilen in ganz bedeutend vergrößertem Maßstab erstellt, lieferte der Apparat bei den Messungen fast absolut dieselben Zahlwerte, die mit der ersten Apparatur erhalten worden waren (a. a. O., S. 508). Innerhalb der angegebenen Fehlergrenze sind die Werte identisch. Dies ist ein Ergebnis, das bisher wohl kaum mit einer anderen Methode erreicht worden ist.

Die *gasanalytische Definiertheit der zur Messung verwendeten Gase* spielt bei Auswertung der Meßergebnisse eine ganz bedeutende Rolle. Auch aus diesem Grund ist ein Vergleich von Zahlen verschiedener Autoren nicht immer ohne weiteres möglich, weil bei den zu den genauesten Messungen verwendeten Gasen ($H_2$, $N_2$, $O_2$, $CO_2$, Luft) so gut wie niemals etwas über den Gehalt an Fremdgas angegeben ist. Um die gasanalytisch erzielte Genauigkeit auf eine Stufe zu bringen, die mit der unserer Meßmethode im Einklang steht, mußten erst neue Präzisionsmethoden ausgearbeitet werden. Hr. Leonhardt, der den weiteren Ausbau der Methode in Arbeit genommen hat, hat dies in sorgfältigster Weise ausgeführt und wird darüber in seiner Dissertation zusammenfassend berichten. Die Analysen der von uns gemessenen Gase verdanken wir der Güte des Hrn. Leonhardt.

Der zu den Aufnahmen der Druck-Zeit-Kurven und Strom-Zeit-Kurven benutzte Aufnahmeapparat ist ein großer Edelmannscher Registrierapparat mit fortlaufendem Papierfilm. Er wurde uns von der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft leihweise zur Verfügung gestellt. Es sei uns gestattet, ihr auch an dieser Stelle unseren Dank auszusprechen.

Im nächsten Kapitel sind die mit der neuen Apparatur gemessenen Werte für die spezifische Wärme einiger Gase mitgeteilt.

Zur Vermeidung von Irrtümern muß darauf hingewiesen werden, daß, wie aus der Tabelle des folgenden Kapitels hervorgeht, stets mit 3 Weber (Amp.) im Primärkreis gemessen wurde, obgleich dies laut IV a (Fig. 4 a und b) nicht mehr zulässig zu sein scheint. Wie aber auch dort gesagt ist, trägt das Gebiet der zur Messung verwendbaren Stromstärken durchaus den Charakter einer Apparatkonstante und ist stark abhängig von dem Widerstand im Sekundärkreis. In diesen sind bei den Messungen zwei Heizbäumchen hintereinander geschaltet, bei den Untersuchungen IV a aber nur eines. Es geht daher bei gleicher Stromstärke im Primärkreis nur noch $^1/_4$ der dort genannten Energie in das Gas. Nach der Tabelle auf S. 308 entsprechen die Verhältnisse bei der Messung also einer Stromstärke von etwa 1,5 Weber (Amp.) im Primärkreis bei der damaligen Anordnung. Gegen die Verwendung von 3 Weber (Amp.) im Primärkreis ist also durchaus nichts einzuwenden. Aus dem nämlichen Grund nichts gegen die von 7 Weber (Amp.) durch Hrn. Großkinsky, zumal da er Heizbäumchen anderen Widerstands benutzt hat, und eine Variation der Stromstärke keinen wesentlichen Einfluß auf die Ergebnisse ausübte. Die Übereinstimmung mit den jetzt gefundenen Werten entspricht diesen Tatsachen vollkommen.

Bei allen Messungen wurde die gleichzeitige Existenz des konstanten Maximums in beiden Flaschen subjektiv geprüft. Der Meßakt war stets 3,5—4 Sekunden nach der Unterbrechung im Primärkreis beendet, d. h. stets lange bevor eine Wärmeableitung von dem Heizwölkchen an die Gefäßwand statthat. Ein Einfluß auf die Messungsergebnisse bei Variation der Stromstärke im Primärkreis bis zu 5 Weber (Amp.) konnte nicht nachgewiesen werden, obgleich der Verwendungsbereich der Stromstärke bei der derzeitigen Anordnung dabei bis auf die alleräußerste Grenze beansprucht ist.

Es scheint mithin festzustehen, daß etwaige geringfügige

Abweichungen vom Prinzip bei der Differentialmethode sich durchaus innerhalb der Fehlergrenzen (0,15 — 0,4 Promille) herausheben.

## V. Die Meßergebnisse.

Vor Mitteilung der Ergebnisse möchten wir trotz aller im vorigen Kapitel mitgeteilten Untersuchungen hier nochmals darauf hinweisen, daß wir einstweilen auf die *Absolut*größe der im folgenden mitgeteilten Zahlen, eben wegen der hohen Anforderungen, die wir an sie stellen, noch immer keinen endgültigen Wert legen.

Dies hat eine mehrfache Begründung. Zunächst sind noch nicht sämtliche apparativen Variationsmöglichkeiten untersucht, die noch einen Einfluß auf die Meßresultate erkennen lassen könnten. Fernerhin sind trotz der schon geleisteten Vorarbeiten unsere gasanalytischen Methoden noch nicht in allen Fällen absolut sicher. Ein weiterer Grund für unsere Einschränkung liegt in der Unsicherheit des Vergleichswerts für die spezifische Wärme der Luft, den wir z. Zt. noch benutzen müssen. Es ist der von Scheel und Heuse für die spezifische Wärme von Luft bei konstantem Volumen und bei 20° C angegebene Wert 4,972 cal/Grad.

Dieser Wert ist mit der von den beiden genannten Verfassern ausgebauten Durchströmungsmethode[1]) gefunden. Der wirklich gemessene Wert, der diesem $C_v$ zugrunde liegt, ist eine spezifische Wärme bei konstantem Druck. Aus dieser wird $C_v$ berechnet an Hand der thermodynamischen Beziehungen:

$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

in Verbindung mit der von D. Berthelot aufgestellten Zustandsgleichung:

$$p\,v = RT\left(b - \frac{a}{RT^2}\right),$$

wobei

$$b = \frac{v_c}{4}; \qquad a = \frac{27 \cdot R^2 \cdot T_c^3}{64 \cdot p_c}.$$

Darin bedeuten die Größen mit dem Weiser *c* die kritischen Größen (vgl. weiter unten S. 317—320). Aus beiden erfließt die Gleichung:

---

[1]) Ann. d. Phys. 37. S. 95. 1912; Berl. Ber. II. S. 44. 1913.

$$C_p - C_v = R\left(1 + \frac{27\cdot(T_c)^3\cdot p}{32\cdot(T)^3\cdot p_c}\right)^2 .$$

Der angegebene $C_v$-Wert ist also selbst immerhin schon mit den Unsicherheiten der Berthelotschen Gleichung behaftet. Nach vielfachen Erfahrungen auch anderer Forscher liefert sie aber bei Anwendung in Gebieten, die keine Überbeanspruchung ihrer Gültigkeitsgrenzen bedeuten, für

$$\frac{1}{v}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad \text{und} \quad \frac{1}{p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

Werte, die den *gemessenen* Spannungs- und Ausdehnungskoeffizienten überlegen sind. Bei der Auswertung unserer Zahlen benutzen wir daher ebenfalls die Gleichung von D. Berthelot (vgl. w. u.).

Bei der Berechnung der Masse des durch das Calorimeter strömenden Gases mußten die Herren Scheel und Heuse für seine Dichte eine Zahl ansetzen, die leider nicht angegeben ist. Die Zahlenangaben in der Literatur unterliegen noch erheblichen Schwankungen. *Die bestehende Unsicherheit dieser Zahlen macht es möglich, den Wert der spezifischen Wärme so verschieden zu berechnen, daß eine Überschreitung der Fehlergrenze unserer Methode dabei stattfindet.* Ebensowenig sind die bei der Berechnung mit der Gleichung von Berthelot verwendeten kritischen Daten dort angeführt. Auch sind die kritischen Daten nur relativ ungenau bekannt.

Es erscheint dehalb gewagt, die Zahl 4,972 *uneingeschränkt* zur Grundlage der Absolutwerte unserer Messungen zu machen.

Ähnliches gilt von dem Temperaturkoeffizienten der spezifischen Wärme der Luft. Irgendeine Extrapolation über große Temperaturspannen hinaus vornehmen zu wollen, Werte der Herren Scheel und Heuse mit denen anderer Forscher in einen funktionalen Zusammenhang zu bringen oder gar sich auf theoretische Erwägungen an dieser Stelle einzulassen, hieße die Zuverlässigkeit unserer Methode mit der Unsicherheit anderer Methoden belasten. Nach den Ansichten der meisten Forscher ist der Temperaturkoeffizient der spezifischen Wärme der Luft bei Zimmertemperatur so klein, daß er selbst bei der Genauigkeit der Differentialmethode nicht mehr in Betracht kommt.

Bei sämtlichen Werten haben wir deshalb trotz der Schwankungen der Lufttemperaturen in der Gasflasche ($T_1''$) von

14,9—24,1° C die Zahl 4,972 für die spezifische Wärme der Luft angenommen ($C_{vV}$). Sobald über diese Zahl oder ihren Temperaturkoeffizienten etwas Genaueres bekannt wird, ist es ein leichtes, unsere Werte danach umzurechnen. Auf diese Weise können sämtliche Werte der Tabb. VI—VIII, S. 319 bis 320, leicht jeweils nach dem neuesten Stand der Untersuchungen umgerechnet werden.

Die Berechnung der Werte für die spezifische Wärme aus dem bei der Messung gefundenen Volumenverhältnis in der Meßflasche ist bereits in II vollkommen durchgeführt und ergab:

$$C_{vM} = C_{vV} \frac{V_2' \cdot n_1'' \cdot \beta_2}{V_1' \cdot n_2'' \cdot \beta_1} .$$

Diese Formel enthält alle Korrektionen. Zu dem Volumenverhältnis $V_2'/V_1'$ ist noch zu bemerken, daß wir an seiner Stelle wieder mit dem entsprechenden Molzahlenverhältnis $n_1'/n_2'$ rechnen, da nicht in allen Fällen Druck und Temperatur der Meßflasche während der ganzen Messung konstant bleiben. Nur unter diesen Bedingungen aber durften wir das Volumenverhältnis einführen. Es handelt sich aber nur um sehr kleine Schwankungen. Die Molzahlberechnung kann daher hier mit dem Gasgesetz $p\,v = n\,R\,T$ durchgeführt werden. Bei sämtlichen Temperaturschwankungen müssen vorher die Volumina in der Meßflasche unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Öles korrigiert werden. Die Ausdehnung der Gefäße ist in beiden Flaschen bei den benutzten Temperaturbereichen so gering, daß sie nicht berücksichtigt zu werden braucht.

Die Berechnung des Molzahlenverhältnisses $n_1''/n_2''$ in der Gasflasche erfolgt ebenso wie die des Verhältnisses der Druckkoeffizienten $\beta_2/\beta_1$ aus der Gleichung von D. Berthelot (S. 315), die wir auch in der folgenden Form schreiben können:

$$p\,v = n\,R\,T\left[1 + \frac{9\,p\,T_c}{128\,p_c\,T}\left(1 - 6\,\frac{T_c^2}{T^2}\right)\right] = n\,R\,T\,(\mathrm{I}).$$

Differentiation liefert den Ausdehnungs- und den Druckkoeffizienten:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{T} + \frac{27\,p^2\,T_c^3}{32\,p_c\,T^4}, \qquad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \cdot \frac{27\,R\,T_c^3}{32\,p_c\,T^3},$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{T}\,(\mathrm{II}) \quad \Big| \quad (\mathrm{II}) = 1 + \frac{27\,p\,T_c^3}{32\,p_c\,T^3}.$$

Vereinigt man alle Korrektionen in eine Gleichung, so kommt:

$$C_{vM} = C_{vV} \frac{V_2' \, p_2' \, T_2'}{V_1' \, p_1' \, T_1'} \; \frac{p_1'' \, T_2'' \, (\mathrm{I})_{\mathrm{Gas}}}{p_2'' \, T_1'' \, (\mathrm{I})_{\mathrm{Luft}}} \; \frac{p \, T \, (\mathrm{II})_{\mathrm{Gas}}}{p \, T \, (\mathrm{II})_{\mathrm{Luft}}} \, .$$

Durch Zusammenziehung und Kürzung endlich:

$$C_{vM} = C_{vV} \frac{V_2' \, T_1' \, T_2'' \, (\mathrm{I})_{\mathrm{Gas}} \, (\mathrm{II})_{\mathrm{Gas}}}{V_1' \, T_2' \, T_1'' \, (\mathrm{I})_{\mathrm{Luft}} \, (\mathrm{II})_{\mathrm{Luft}}} \, .$$

Dies Ergebnis muß noch auf reines Gas umgerechnet werden. Die Mischungsregel kann hier ohne Schaden angewandt werden (l. c.) und führt leicht zu dem Endergebnis der spezifischen Wärme des Gases im chemisch reinen Zustand ($C_{v\,\mathrm{Gas}}$).

Die Ergebnisse sind in Tab. VI zusammengefaßt. In jeder Spalte stehen zwei Werte. Der obere ist der Faktor, mit welchem die untere Zahl der vorhergehenden Spalte multipliziert werden muß, um die untere der eigenen Spalte zu ergeben. Die oberen Faktoren enthalten immer Werte, die unmittelbar aus den Messungen stammen. Der Einfluß der einzelnen Faktoren bzw. Korrektionen läßt sich an dieser Tabelle leicht übersehen.

Aus dieser gemessenen spezifischen Wärme bei konstantem Volumen lassen sich an Hand einfacher thermodynamischer Beziehungen (S. 315) in Verbindung mit der Berthelotschen Gleichung die spezifischen Wärmen unter anderen Bedingungen berechnen.

$C_p$ aus der Gleichung S. 315.

$C_{v_0}$, d. i. die spezifische Wärme bezogen auf den idealen Gaszustand, also bei unendlicher Verdünnung, aus der Beziehung:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right) .$$

Die Berthelotsche Gleichung liefert uns diesen zweiten Differentialquotienten und führt zu:

$$C_v - C_{v_0} = \frac{27}{32} R \cdot \frac{p}{p_c} \cdot \frac{T_c^3}{T^3} \, .$$

$C_{p_0}$ aus der aus der Gasgleichung sich ergebenden Beziehung:

$$C_{p_0} - C_{v_0} = R \, .$$

Die mit diesen Gleichungen berechneten Werte sind in Tab. VII gegeben. In den beiden letzten Spalten stehen noch die Zahlen für das Verhältnis der spezifischen Wärmen.

Tabelle VI.

| as | $C_{vV} \frac{V_2'}{V_1'}$ | $\frac{T_1'}{T_2'}\ \frac{T_2''}{T_1''}$ | $\frac{(I)_{Gas}}{(I)_{Luft}}$ | $\frac{(II)_{Gas}}{(II)_{Luft}}$ | Proz. Gas | Proz. Luft | Proz. $C_v =$ | $C_v$ Gas | $T = T_2''$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $_2$ | 4,972 77667 | 288,5 287,4 | 0,9942 | 1,0136 | 98,54 | 0,69 | 0,77 | 6,920 | 14,3 |
| | 56212 | 288,7 288,0 | 0,9998 | 1,0020 | | | 4,899 | | |
| | 6,8697 | 6,8508 | 6,8125 | 6,8913 | — | — | — | — | — |
| | 4,972 77782 | 288,4 287,5 | 0,9942 | 1,0136 | 98,87 | 0,34 | 0,79 | 6,919 | 14,4 |
| | 56212 | 288,5 288,4 | 0,9998 | 1,0020 | | | 4,899 | | |
| | 6,8800 | 6,8560 | 6,8175 | 6,8965 | — | — | — | — | — |
| $_2$ | 4,972 55551 | 291,1 288,7 | 1,0006 | 1,00008 | 97,2 | 2,02 | 0,78 | 4,809 | 15,65 |
| | 57306 | 291,2 288,7 | 0,9998 | 1,0020 | | | 5,310 | | |
| | 4,8197 | 4,8188 | 4,8217 | 4,8125 | — | — | — | — | — |
| | 4,972 55471 | 291,1 289,7 | 1,0006 | 1,00008 | 98,3 | 0,89 | 0,79 | 4,812 | 16,60 |
| | 57306 | 291,2 288,7 | 0,9998 | 1,0020 | | | 5,310 | | |
| | 4,8129 | 4,8278 | 4,8305 | 4,8213 | — | — | — | — | — |
| | 4,972 55464 | 291,1 290,3 | 1,0006 | 1,00008 | 98,3 | 0,89 | 0,79 | 4,820 | 17,20 |
| | 57306 | 291,2 288,7 | 0,9998 | 1,0020 | | | 5,310 | | |
| | 4,8105 | 4,8356 | 4,8383 | 4,8290 | — | — | — | — | — |
| | 4,972 57393 | 297,2 295,2 | 0,9998 | 1,00189 | 98,88 | — | 1,22 | 4,975 | 22,10 |
| | 57388 | 297,2 295,0 | 0,9998 | 1,00186 | | | 5,045 | | |
| | 4,9725 | 4,9760 | 4,9760 | 4,9762 | — | — | — | — | — |
| | 4,972 57708 | 297,2 295,6 | 0,9998 | 1,00189 | 98,88 | — | 1,22 | 4,975 | 22,50 |
| | 57708 | 297,2 295,4 | 0,9998 | 1,00186 | | | 5,045 | | |
| | 4,9720 | 4,9753 | 4,9753 | 4,9755 | — | — | — | — | — |
| | 4,972 57498 | 297,2 297,4 | 0,9998 | 1,00189 | 98,88 | — | 1,22 | 4,975 | 24,3 |
| | 57483 | 297,2 297,2 | 0,9998 | 1,00186 | | | 5,045 | | |
| | 4,9732 | 4,9765 | 4,9765 | 4,9767 | — | — | — | — | — |

Bei sämtlichen Messungen betrug die Stromstärke im Primärkreis 3 Weber (Amp.)

Kritische Daten:

| | $CO_2$ | $H_2$ | Luft | $N_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| $p_c$ | 73 | 15 | 40 | 35 | Atm. |
| $T_c$ | 304 | 32,3 | 132 | 127 | Abs. Temp. |

In der Tabelle VIII sind die Werte aus der ersten Mitteilung über die Messung der spezifischen Wärmen mit der Differentialmethode (a. a. O.) wiederholt. Vergleichend danebengestellt sind die Ergebnisse dieser Arbeit, und schließlich die besten Messungen der Herren Scheel und Heuse, die wohl noch am ehesten mit unseren Werten unmittelbar verglichen werden können (Einleitung dieses Kapitels).

Tabelle VII.

| Gas | Temp. | $C_v$ | $C_{v_0}$ | $C_p$ | $C_{p_0}$ | $\frac{C_p}{C_v}$ | $\frac{C_{p_0}}{C_{v_0}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CO_2$ | 14,3 | 6,919 | 6,893 | 8,960 | 8,880 | 1,2950 | 1,2882 |
|  | 14,4 |  |  |  |  |  |  |
| $H_2$ | 15,6 | 4,809 | 4,809 | 6,794 | 6,795 | 1,4128 | 1,4132 |
|  | 16,6 | 4,812 | 4,812 | 6,797 | 6,798 | 1,4125 | 1,4128 |
| $N_2$ | 22,1 |  |  |  |  |  |  |
|  | 22,5 | 4,975 | 4,970 | 6,969 | 6,957 | 1,4008 | 1,3999 |

Tabelle VIII.

| Gas | Temp. | $C_v$<br>Scheel u. Heuse | $C_v$<br>Diff.-Methode I | $C_v$<br>Diff.-Methode II |
|---|---|---|---|---|
| $CO_2$ | 14,3 | — | — | 6,919 ± 0,001 |
|  | 14,4 | — | — | 6,919 ± 0,001 |
|  | 15,0 | — | 6,916 ± 0,001 | — |
|  | 18,0 | — | 6,925 ± 0,001 | — |
|  | 20,0 | 6,86 ± 0,03 | 6,932 ± 0,001 | — |
| $H_2$ | 15,6 | — | — | 4,809 ± 0,002 |
|  | 16,0 | 4,875 ± 0,025 | — | — |
|  | 16,6 | — | — | 4,812 ± 0,002 |
|  | 17,2 | — | — | 4,820 ± 0,005 |
|  | 22,0 | — | 4,83 ± 0,01 | — |
| $N_2$ | 20,0 | 4,989 ± 0,025 | — | — |
|  | 22,1 | — | — | 4,975 ± 0,001 |
|  | 22,5 | — | — | 4,975 ± 0,001 |
|  | 24,3 | — | — | 4,975 ± 0,001 |

## VI. Diskussion der Ergebnisse und weitere Aufgaben.

Die Reproduzierbarkeit der Werte beträgt bei den Messungen an Kohlensäure rd. 0,15 Promille, bei denen am Stickstoff rd. 0,2 Promille und bei denen am Wasserstoff rd. 0,4 Promille. Diese Zahlen geben zugleich die Grenzen der sicheren Ablesemöglichkeit am Manometer an. Mit anderen Worten: Variation der Ölmengen in dem diesen Verhältnissen entsprechenden Maß läßt sich eben noch mit voller Sicherheit messend am Manometer erkennen. Diese Grenze ist bei den verschiedenen Gasen etwas verschieden. Die Schwankungen in der Genauigkeit sind zum Teil eine Folge der Größe der Ausschläge des Manometers bei Nullstellung. Diese verändert sich zufolge der bei verschiedenen Gasen verschiedenen Geschwindigkeit der Druckübertragung auf das Manometer. Dieser Unterschied wird dadurch sichtbar, daß der Druck von der Gasflasche etwas früher oder etwas später auf das Manometer wirkt, je nachdem sie mit einem oder einem anderen Gas gefüllt ist. Dieser Unterschied wird besonders groß beim Wasserstoff (tatsächlicher Ausschlag etwa $^1/_{10}$ mm). Je größer der Ausschlag wird, je ungenauer wird die Ablesung, schon weil man dadurch immer mehr den Einflüssen der äußeren Atmosphäre ausgesetzt wird. Diese Störungen am Manometer, die durch einen Luftstrom oder eine kleine Druckschwankung im Zimmer beim Schließen einer Tür verursacht sein können, lassen sich trotz der vollkommenen Abgeschlossenheit der Gasräume im Apparat und bei der Messung merkwürdigerweise niemals ausschließen. In dem Ausschlag bei Nullstellung liegt eine Abweichung vom Prinzip. Die hierdurch verursachten Fehler fallen aber weit in die Fehlergrenzen. Unsere Zahlen für den Wasserstoff sind daher einstweilen nicht ganz so sicher als unsere Ergebnisse für die anderen Gase. Sobald es möglich sein wird, den Druck der beiden Flaschen erst dann auf das Manometer wirken zu lassen, wenn sich in beiden das konstante Maximum bereits eingestellt hat, wird diese Schwierigkeit in allen Fällen behoben sein.

Vergleicht man die Ergebnisse der Differentialmethode mit den besten Worten anderer Forscher, so zeigt sich stets eine kleine Diskrepanz. Doch läßt sich daraus wenig für oder gegen die Güte der einen oder der anderen Methode aussagen (vgl. die Diskussion der Absolutwerte im Beginn des letzten Kapitels). Der größte Unsicherheitsfaktor bei den bisherigen Zahlen ist nämlich die mangelnde Angabe über die Reinheit der verwendeten Gase (vgl. Tabelle VI). Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, fallen unsere Werte bedeutend näher an die bisherigen, wenn wir *keine* Umrechnung auf reines Gas vornehmen. Laut gleicher Tabelle ist die Umrechnung auf reines Gas aber oft von erheblichem Einfluß. Die Werte für den Stickstoff können sich noch um 0,001 cal pro Grad erhöhen, wenn wir neben den berücksichtigten Verunreinigungen noch 0,5 Proz. Edelgas im Stickstoff annehmen.

Wie aus Tabelle VI und VII hervorgeht, scheinen nach unseren Messungen die Temperaturkoeffizienten der spezifischen Wärmen für Kohlensäure und Wasserstoff größer zu sein, als man nach den bisherigen Messungen angenommen hat. Das gleiche legen Messungen, die lediglich die Bestimmungen des Temperaturkoeffizienten zum Ziel hatten, nahe. Beim Stickstoff scheint er sehr klein und positiv, bei der Luft klein, aber negativ zu sein. Die Aussagen gelten bei allen vier Gasen für ein Temperaturgebiet von etwa 15—25° C.

Alle anderen Fragestellungen über die Richtigkeit unserer Werte sind schon in IV ausführlich behandelt worden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit veranlassen uns, die Methode mit möglichster Energie zu fördern. Eine Verfeinerung der manometrischen Messung und vor allem auch der Gasanalyse sind wichtige Schritte auf diesem Weg. Die nächste Aufgabe, die Ausdehnung des Meßbereichs der Methode über einige hundert Grad, leider durch den genannten Unglücksfall bisher noch nicht verwirklicht, ist, wie auch die Ausarbeitung einer Relativmessung mit Argon als Vergleichsgas, bereits seit längerer Zeit von neuem in die Wege geleitet.

## VII. Zusammenfassung.

1. Nach kurzer Wiedergabe des Prinzips der Differentialmethode zur Messung der spezifischen Wärme $C_v$ der Gase wird der Apparat beschrieben, der, gegründet auf die früheren Erfahrungen (Trautz und Großkinsky, a. a. O.), neu ausgeführt worden ist. Zwecks strenger Definiertheit im Sinn des Prinzips der Methode hat der heutige Apparat weit größere Abmessungen als der frühere. Er sollte ursprünglich neben der Beweisführung für die Erfüllung des Prinzips der Methode hauptsächlich dem Zweck dienen, den Meßbereich über eine größere Temperaturspanne (einige hundert Grad) zu erweitern. Zu diesem Behuf mußten die beiden Gasräume getrennt in je einem Thermostaten untergebracht werden. Der eine ist ein Wasserthermostat für Zimmertemperatur, der andere ein elektrischer Ofen für die höheren Temperaturen. Darin diente als Gasgefäß eine große Quarzflasche von 80 l Inhalt. Noch ehe eine Messung damit gemacht werden konnte, wurde sie durch einen Unglücksfall zerstört. Ersatzflaschen (Quarz und anderes Material) sind beschafft. Wir haben dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik aus diesem Anlaß besonderen Dank zu sagen. Die Messungen, von denen in vorliegender Arbeit berichtet worden ist, sind mit einer provisorisch eingesetzten Gasflasche durchgeführt.

2. An Hand von Druck-Zeit- und Strom-Zeit-Kurven wird nachgewiesen, daß eine Entstellung der Meßresultate durch den Vorgang der Messung selbst nicht stattfindet. Die gemessenen spezifischen Wärmen sind also wahre spezifische Wärmen bei der Temperatur des gesamten Gases im Augenblick der Messung.

Korrektionen für Wärmeverluste durch Leitung oder durch Strahlung brauchen nicht berücksichtigt zu werden, weil sie so klein sind, daß sie mit unserem Manometer nicht mehr nachweisbar sind.

Es wird nachgewiesen, daß der Heizkörper sich im Moment der Messung schon wieder vollkommen abgekühlt hat.

Die zur Messung aufgewendete Energie ist aus prinzipiellen Gründen gegen früher bedeutend verringert worden. Eine Änderung der Zahlenergebnisse bei Variation dieser Energiezufuhr konnte nicht festgestellt werden. Diese Energiezufuhr beträgt etwa 0,02—0,05 cal für jeden der beiden Gasräume.

Durch Verwendung von Nebenschlußwiderständen zu den Heizkörpern konnte ein Gas auch bei verschiedenen Anfangsvolumen in der Meßflasche gemessen werden (vgl. Tabelle VI beim $N_2$). Eine Beeinflussung der Meßresultate tritt dadurch nicht ein.

Der große Vorzug der Differentialmethode liegt außer in der bisher noch nicht erreichten Genauigkeit und Definiertheit in der großen Geschwindigkeit und Einfachheit, mit der ein Gas trotz aller Genauigkeit gemessen werden kann.

3. Die notwendig gewordene Verfeinerung der bisherigen gasanalytischen Methoden zeigt deutlich, daß die Messungen mit der Differentialmethode um eine Größenordnung genauer sind als die früheren Messungen.

Von drei Gasen wurde die spezifische Wärme bei verschiedenen Temperaturen sehr nahe bei Zimmertemperatur bestimmt, und zwar von

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CO_2$ | zu | 6,919 | bei | 14,4° | Fehlergrenze | ± 0,001 | cal | = 0,15‰ |
| $H_2$ | „ | 4,809 | „ | 15,6° | „ | ± 0,002 | „ | = 0,4 „ |
| $H_2$ | „ | 4,812 | „ | 16,6° | „ | ± 0,002 | „ | =0,4 „ |
| $N_2$ | „ | 4,975 | „ | 22,1° | „ | ± 0,001 | „ | =0,2 „ |
| $N_2$ | „ | 4,975 | „ | 22,5° | „ | ± 0,001 | „ | =0.2 „ |
| $N_2$ | „ | 4,975 | „ | 24,3° | „ | ± 0,001 | „ | =0,2 „ |

4. Unsere Messungen legen nahe, daß die Temperaturkoeffizienten der spezifischen Wärmen, wenigstens beim Wasser-

stoff und bei der Kohlensäure, größer sind, als meistens angenommen wird. Dazu ist zu bemerken, daß wir mit der Differentialmethode die spezifischen Wärmen direkt an einzelnen Temperaturpunkten messen können. Für Stickstoff und Luft scheint der Temperaturkoeffizient dagegen sehr klein zu sein, namentlich beim Stickstoff. Entsprechend den bisherigen Messungen anderer Forscher scheint er beim Stickstoff positiv, bei der Luft aber negativ oder praktisch Null zu sein. Die Aussagen gelten bei allen vier Gasen zwischen etwa 15 und 25° C.

Zum Schluß sei allen, die diese Arbeiten gefördert haben, und noch nicht im Rahmen dieser Arbeit erwähnt wurden, unser aufrichtigster Dank gesagt; für die Überlassung von Mitteln möchten wir der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Hrn. Geh. Rat **Bernthsen**, Hrn. Prof. **Raschig**, Hrn. Dr. **Buchner**, Hrn. Dr. **Berneis** und insbesondere auch denen, die ungenannt bleiben wollen, nochmals unseren ganz besonderen Dank sagen.

**Heidelberg**, Physikalisch-Chemische Abteilung des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Februar 1924.

(Eingegangen 8. Februar 1924.)

---

# 2. *Über stehende Lichtwellen in großer Entfernung von reflektierenden Flächen;*

## *von Kurt Leistner.*

(Leipziger Dissertation.)

### Einleitung.

Stehende Lichtwellen bilden sich dann, wenn zwei kohärente Lichtstrahlen von gleicher Amplitude und gleicher Frequenz einander entgegenlaufen. Solche Wellenzüge von entgegengesetzter Fortpflanzungsrichtung erhielt O. Wiener bei seinen bekannten Versuchen[1]), in denen er als erster stehende Lichtschwingungen dem Experiment unterwarf und ihre Existenz erwies, dadurch, daß er ein senkrecht einfallendes Strahlenbündel an einem guten Metallspiegel reflektieren ließ. In den seitdem veröffentlichten Arbeiten über stehende Lichtwellen wurde diese Erscheinung nach demselben oder einem ihm im Prinzipe ähnlichen Verfahren hergestellt; es wurden nur zu ihrer Erkennung andere Mittel angewandt. O. Wiener hatte die in unmittelbarer Nachbarschaft des Spiegels auftretenden stehenden Wellen durch ihre chemisch-photographische Wirkung auf einem Chlorsilberkollodionhäutchen, das von sehr geringer Dicke war und mit der Spiegelebene einen sehr kleinen Winkel bildete, objektiv nachgewiesen; dagegen machten Drude und Nernst diese eigentümliche Lichtbewegung durch Fluoreszenzwirkung subjektiv sichtbar[2]), Izarn[3]) und später Cotton[4]) photographierten sie auf einer Schicht von Bichromatgelatine, und Selényi[5]) benutzte als Indikatoren ultramikroskopisch kleine lichtzerstreuende Teilchen.

---

[1]) O. Wiener, Wied. Ann. 40. S. 203. 1890.

[2]) P. Drude und W. Nernst, Wied. Ann. 45. S. 460. 1892.

[3]) Izarn, Comptes rendus 116. S. 506. 1893.

[4]) A. Cotton, J. de Phys., 4e série, 1. S. 689. 1902.

[5]) P. Selényi, Ann. d. Phys. 35. S. 444. 1911; Math. u. naturw. Berichte aus Ungarn. 27. S. 76. 1912.

Es bot nun erhebliches Interesse, zu versuchen, ob nicht eine andere Methode zur Erzeugung stehender Lichtwellen gefunden werden konnte, bei der dieser Lichtzustand frei im Raume sich bildet, und wo auf diese Weise die Nähe des reflektierenden Metallspiegels, der bei der als Erkennungsmittel bequem anzuwendenden Lichtzerstreuung störend wirkt, vermieden wird.

### A. Das Prinzip der Anordnung und die Apparatur.

Hr. Prof. O. Wiener machte mir daher den Vorschlag, ein Lichtstrahlenbündel durch einen halbdurchlässig versilberten Spiegel in zwei Teile zu zerlegen, die nach dem Durchlaufen getrennter Wege mittels geeigneter Optik gegeneinandergeschickt werden sollten. Ein Versuch, den er selbst gelegentlich seiner Arbeit mit stehenden Lichtwellen in dieser Richtung angestellt hatte, war von zweifelhaftem Erfolge geblieben.

Die von mir benutzte Anordnung ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Als Apparatur stand ein Interferenzrefraktor zur Verfügung, der im hiesigen physikalischen Institut nach den Angaben von Zehnder¹) und Mach²) gebaut und für den vorliegenden Zweck entsprechend umgeändert worden war.

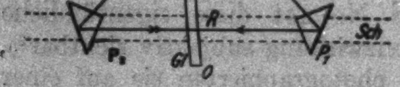


Fig. 1.

Bei $S$ (Fig. 1) befand sich die halbdurchlässige Silberschicht. Als Träger für sie eignete sich eine Glasplatte wegen der störenden Glasreflexion nicht. Es wurden deshalb zwei vollkommen gleiche rechtwinklige Glasprismen, von denen das eine auf der Hypotenusenfläche durch Kathodenzerstäubung im Vakuum halbdurchlässig versilbert worden war³), mit Kanadabalsam so zusammengekittet, wie Fig. 1 es bei $D$ zeigt. $P_1$ und $P_2$ waren rechtwinklige Glasprismen, deren Hypotenusen-

---

1) Zehnder, Zeitschr. f. Instrumentenk. 11. S. 275. 1891.

2) Mach, Zeitschr. f. Instrumentenk. 12. S. 89. 1892.

3) Durchlässigkeit etwa 49 Proz. der auffallenden Intensität, gemessen mit dem König-Martensschen Spektralphotometer.

flächen vollkommen versilbert waren. Das Doppelprisma $D$ und die Prismen $P_1$ und $P_2$ waren auf Stativen und diese wieder auf Schlitten befestigt, die längs fester Metallschienen *Sch* (in Fig. 1 durch punktierte Linien angedeutet) verschoben werden konnten. Die Stative und mit ihnen das Doppelprisma $D$ und die beiden Prismen $P_1$ und $P_2$ waren um Horizontal- und Vertikalachse mittels Schrauben von geringer Ganghöhe drehbar.

Ein gleiches Stativ mit einem aufgesetzten Rahmen befand sich bei $R$. An diesen Rahmen konnte mit Hilfe von drei Schrauben eine Glasplatte *Gl* fest angedrückt werden, die leicht ohne wesentliche Störung der Einstellung ausgewechselt werden konnte. Die Glasplatte diente als Träger für das die stehenden Lichtwellen objektiv nachweisende dünne Häutchen $H$.¹) Es kam stets dafür nur die an der Ebene des Rahmens anliegende Oberfläche $O$ der Glasplatte zur Verwendung. Das Stativ mit dem Rahmen $R$, das selbst auch wieder auf einem Schlitten befestigt war, konnte ebenfalls längs der Metallschiene mittels einer Mikrometerbewegung verschoben werden, und zwar in der Weise, daß dabei der Rahmen und mit ihm die Oberfläche $O$ der Platte immer derselben Ebene parallel blieben.

Der Strahlengang war folgender: Das Licht einer mit 25—30 Amp. belasteten Bogenlampe, die wegen der notwendigen großen Intensität als Lichtquelle vorwiegend Verwendung fand, durchsetzte einen Spalt *Sp*, eine Kollimatorlinse $L$, wurde durch ein Flintglasprisma *Pr* zerlegt und mit einem lichtstarken, gut korrigierten Linsensystem $A$ (Zeiss-Anastigmat, Brennweite 320 mm) wieder schwach konvergent²) gemacht. Das konvergente Lichtbündel traf unter einem Einfallswinkel von etwa 45° auf die halbdurchlässige Silberschicht $S$, wurde dort in zwei Teile gespalten, von denen der durch $S$ durchgehende Teil I am Prisma $P_1$, der an $S$ reflektierte Teil II am Prisma $P_2$ nochmals reflektiert wurde. Die Entfernungen waren so gewählt, daß das Spektrum von beiden

---

1) Unter $H$ ist in der Folge zuweilen auch eine Silberschicht zu verstehen.

2) O. Wiener erwähnt bereits (a. a. O., S. 213), daß eine schwache Konvergenz, um die es sich bei einer Brennweite von 320 mm und einer Blendenöffnung des Objektivs $A$ von 4—8 mm Durchmesser handelt, auf die Entstehung der stehenden Wellen nur geringen Einfluß hat.

Seiten her auf der Fläche $O$ einer am Rahmen $R$ anliegenden Glasplatte scharf abgebildet wurde. Im freien Raume zwischen den Prismen $P_1$ und $P_2$ liefen nun die beiden Strahlen I und II einander entgegen, und es mußten dort bei geeigneter Einstellung der ganzen Anordnung stehende Lichtwellen sich bilden.

### B. Die Einstellung auf stehende Lichtwellen mittels der bei dieser Anordnung auftretenden gewöhnlichen Interferenzen.

Bei der Einstellung auf stehende Lichtwellen waren drei Schwierigkeiten zu beachten.

Zunächst mußten, da mit spektral zerlegtem Bogenlicht gearbeitet wurde, die gleichen Farben der interferierenden Strahlen I und II auf dem Häutchen $H$ von beiden Seiten her genau zusammenfallen, d. h. es mußten die Strahlen I und II zwischen den Prismen $P_1$ und $P_2$ in vollkommen umgekehrter Richtung verlaufen.

Die sich dann bildenden stehenden Wellen sind dadurch charakterisiert, daß der Raum zwischen den Prismen $P_1$ und $P_2$, falls der Einfachheit für das Verständnis wegen hier einmal monochromatisches, paralleles Licht angenommen werde, durch zwei Scharen von einander und der Normalebene auf der Strahlenrichtung parallelen Ebenen in feststehende Abschnitte geteilt wird. Diese Ebenen stellen die geometrischen Orte der Schwingungsbäuche und -knoten der stehenden Wellen dar, und zwar folgt auf jede Ebene der einen Schar eine Ebene der andern Schar im Abstande von einem Viertel der Wellenlänge des benutzten Lichtes.

Es war daher bei Ausführung der Versuche weiterhin zu bedenken, daß das lichtempfindliche Häutchen in eine sehr geringe Neigung zur Normalebene auf der Strahlenrichtung zu bringen war, um die Schnittlinien der dünnen Schicht $H$ mit diesen die Bäuche und Knoten bestimmenden Flächen genügend weit auseinander treten zu lassen.[1]

Endlich war die Fläche $O$ der Platte $Gl$ mit dem die stehenden Wellen nachweisenden Häutchen $H$ mit großer Genauigkeit an den Ort zu bringen, wo die beiden Strahlen I und II, die, von dem halbdurchlässigen Spiegel $S$ an gerechnet, getrennte

---

[1] In Fig. 1 ist der Neigungswinkel zwischen dem Häutchen $H$ und der Normalebene übertrieben groß gezeichnet.

Wege von je 24 cm Länge etwa zurückgelegt haben, nahezu den Gangunterschied Null haben; denn lediglich dort sind bei Anwendung von prismatisch zerlegtem, konvergenten Bogenlicht, dessen Spektrum nur bei einem sehr engen, praktisch kaum verwendbaren Spalt hinreichend rein ist, deutliche Streifen als Wirkung stehender Wellen zu erwarten.

Alle diese Schwierigkeiten konnten nur durch Einstellung der bei dieser Anordnung auftretenden gewöhnlichen fortschreitenden Interferenzen behoben werden, die daher zunächst untersucht wurden.

Die beiden Teile I und II, in die ein Strahlenbündel, vom Objektiv $A$ kommend, an der halbdurchlässigen Schicht $S$ geteilt wird, werden, wenn sie bei $R$ ungehindert passieren können, folgende Wege nehmen:

$$\text{I. } SP_1P_2S \qquad \text{und} \qquad \text{II. } SP_2P_1S.$$

Bei der Rückkehr nach $S$ werden die Strahlen wieder geteilt. Ein Teil, der nicht mehr interessiert, geht nach $A$ zurück, während Strahl I in halber Intensität nochmals die Schicht $S$ durchsetzt und Strahl II ebenfalls in halber Intensität zum zweiten Male reflektiert wird. Beide Strahlen gelangen so in ein Fernrohr $F$ und sind fähig, dort Interferenzen zu erzeugen, wenn sie sich annähernd genau überlagern.

Das war im allgemeinen von vornherein nicht der Fall. Dann wurde die im Objektiv $A$ befindliche Irisblende $Bl$ möglichst klein gemacht und das Fernrohr $F$ auf diese Blende eingestellt. Man sah jetzt, entsprechend den Strahlengängen I und II, im Fernrohr zwei Bilder dieser Blende, die durch systematisches Verstellen von $D$, $P_1$ und $P_2$ zum Zusammenfallen gebracht werden konnten. Nach dieser groben Einstellung traten immer Interferenzen auf, die auf einem Schirm aufgefangen oder mit dem auf Unendlich eingestellten Fernrohr beobachtet werden konnten.¹) Bei weiterer feiner Regulierung des Doppelprismas $D$ und der Prismen $P_1$ und $P_2$ wurden die Streifen sehr breit und gaben schließlich in der Mitte des hellen Gesichtsfeldes nur noch einen dunklen, verschwommenen

---

1) Wie mir kurz vor dem Abschluß dieser Arbeit bekannt wurde, hat G. **Sagnac** diese Art von Interferenzen, die durch umgekehrt laufende Lichtstrahlen erzeugt werden, bereits untersucht. G. **Sagnac**, Comptes rendus **150**. S. 1302. 1910; **Derselbe**, Comptes rendus **150**. S. 1676. 1910.

Fleck. In diesem Falle durchlaufen die Strahlen das Dreieck $SP_1P_2$ in vollkommen umgekehrter Richtung und überlagern sich exakt.

Nachdem diese Einstellung durchgeführt war, wurde an den Rahmen $R$ eine Glasplatte, deren eine Fläche $O$ vollkommen versilbert war, mit der Schichtseite $H$ fest angedrückt. Dann legen die Strahlen I und II folgende Wege zurück:

$$\text{I. } SP_1HP_1SF \quad \text{und} \quad \text{II. } SP_2HP_2SF.$$

Die beiden Strahlenbündel werden im Fernrohr genau zusammenfallen, wenn der Spiegel $H$ parallel zur Normalebene auf der Strahlenrichtung liegt.¹) Wird die Silberschicht $H$ ein wenig aus dieser Ebene herausgedreht, so bekommen die Strahlen I und II einen Gang- und Richtungsunterschied und müssen, falls monochromatisches Licht verwendet wird, auch bei größeren Gangunterschieden Interferenzen geben.

Um für diesen Fall homogenes Licht zur Verfügung zu haben, wurde die Bogenlampe durch eine Quecksilberlampe ersetzt. Dann können Interferenzen größeren Gangunterschiedes entstehen, und diese traten auch tatsächlich im Fernrohr $F$ auf.²) Mit einem Schirm konnten sie nicht aufgefangen werden. Durch Veränderung der Stellung von $H$ um Vertikal- und Horizontalachse konnte die Breite und die Richtung der Streifen beliebig gewählt werden.

Wie bei den Versuchen von O. Wiener für die gewünschte Neigung der lichtempfindlichen Schicht gegen den Silberspiegel (als Normalebene auf der Strahlenrichtung) die Beobachtung der im reflektierten homogenen Licht auftretenden Newtonschen Streifen als Kriterium diente, so war es also auch bei diesen Versuchen möglich, den kleinen Winkel zwischen der Schicht $H$ und der zu den Strahlenrichtungen symmetrischen Ebene (der Normalebene) mit Hilfe von Interferenzstreifen zu kontrollieren.

Wurde an Stelle der Quecksilberlampe wieder die Bogenlampe verwendet, so verschwanden die Streifen und erschienen erst wieder, wenn durch die Mikrometerbewegung die Silberschicht $H$ an den Ort mit dem Gangunterschied Null für die

---

1) Da die Strahlen I und II zwischen den Prismen $P_1$ und $P_2$ vollkommen umgekehrt verlaufen, haben sie eine gemeinsame Normalebene.

2) Die Einstellung erfolgte immer auf die grüne, lichtstarke Linie des Hg-Spektrums.

beiden Strahlengänge I. $SP_1HP_1SF$ und II. $SP_2HP_2SF$ gebracht wurde. Dieser Ort konnte sehr genau gefunden werden; denn eine Verschiebung der reflektierenden Schicht $H$ um eine Strecke $a$ bringt, da dadurch der Weg des einen Strahls um $2a$ verlängert, der des andern um $2a$ verkürzt wird, zwischen den Strahlen I und II einen Gangunterschied $= 4a$ hervor.

Es ist die Tatsache bekannt, daß die Änderung des Gangunterschiedes zweier interferierenden Strahlen um eine Wellenlänge eine Verschiebung der Interferenzfigur um eine Streifenbreite erzeugt. Bei der vorliegenden Anordnung wird demnach, wenn die reflektierende Silberschicht $H$ um eine Wellenlänge auf der Metallschiene *Sch* verschoben wird, das Streifensystem um 4 Streifenbreiten wandern. Es reagieren somit die Interferenzen der an der Schicht $H$ reflektierten Strahlen auf Veränderungen von $H$ mit großer Empfindlichkeit. Diese Eigentümlichkeit der Anordnung macht sie als Interferenzrefraktor geeignet, mit dem genaue Längenmessungen (z. B. Messung der Ausdehnung von Stäben bei Erwärmung) ausgeführt werden könnten.

Es war für das Folgende wertvoll zu wissen, welcher Art die Interferenzen sind, die dann auftreten, wenn die Strahlen I und II an einer Silberschicht $H$ am Rahmen $R$ reflektiert werden. Eine Überlegung, wie sie in ähnlicher Weise Gehrcke[1]) zum Verständnis der Verhältnisse beim Interferometer von Michelson[2]) gemacht hat, ergibt, daß es sich um Kurven gleicher Dicke handelt.

In Fig. 2 seien der Übersicht wegen nur die reflektierenden Ebenen $S$, $P_1$, $P_2$ und $H$ gezeichnet. $H$ sei in eine etwas geneigte Lage zur Normalebene gebracht; der Neigungswinkel sei $\alpha$. Das Spiegelbild von $H$ in bezug auf die spiegelnde Ebene $P_1$ sei $H_1'$, in bezug auf die spiegelnde Ebene $P_2$ aber $H_2'$. Das Spiegelbild von $H_2'$ wiederum in bezug auf den halbdurchlässigen Spiegel $S$ sei $H_2''$. Den Strahl I, der an $H$ reflektiert wird, können wir dann ersetzt denken durch einen nach $H_1'$ gehenden Strahl I′ und den Strahl II, der ebenfalls an $H$, aber auf der andern Seite, eine Reflexion erfährt, durch einen nach $H_2''$ hingehenden Strahl II′.

---

[1]) E. **Gehrcke**, Die Anwendung der Interferenzen in der Spektroskopie und Metrologie. S. 23. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1906.

[2]) Während beim Michelsonschen Interferometer die beiden interferierenden Strahlen durch zwei reflektierende Flächen zur Umkehr veranlaßt werden, geschieht dies hier nur durch einen einzigen Spiegel, nachdem die Richtungen der beiden Strahlen durch reflektierende Prismen verändert sind.

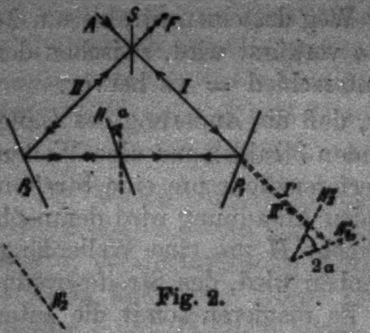


Fig. 2.

Die Schicht $S$ hat dann für die Entstehung der Interferenz keine Bedeutung, sondern nur die Neigung (= 2α) der Ebenen $H_1'$ und $H_2''$ gegeneinander. Man hat so den Fall, daß zwei Lichtstrahlen an zwei Ebenen $H'_1$ und $H''_2$, die die Vorder- nnd Hinterfläche einer keilförmigen Platte bilden, reflektiert werden. Es treten dann bei $F$ Interferenzen gleicher Dicke auf; sie liegen in der Bildebene einer die Strahlen vereinigenden Linse, welche die Vorderfläche der keilförmigen Platte abbildet. In der Tat wurden die Interferenzen mit dem auf $H$ eingestellten Fernrohr beobachtet.

Nachdem die Apparatur in der beschriebenen Weise eingestellt war, war es nur nötig, die Glasplatte mit dem Silberspiegel vom Rahmen $R$ wegzunehmen und an ihre Stelle eine Glasplatte zu bringen, die auf einer Seite eine den Lichtzustand der stehenden Wellen nachweisende Schicht $H$ trug. Dabei war zu beachten, daß der Silberspiegel und die Platte mit der lichtempfindlichen Schicht von gleicher Glasdicke waren, da sich sonst der Gangunterschied der die stehenden Wellen erzeugenden Strahlen änderte. Meist war trotzdem noch, um die Erscheinung scharf zu bekommen, eine kleine Korrektur mittels der Mikrometerbewegung notwendig.

Beim Auswechseln der Platten durfte sich an der Einstellung nichts ändern. Das war zwar selten der Fall; dann ließ sich aber die ursprüngliche Stellung des Rahmens $R$ durch ein ähnliches Verfahren leicht wieder erzielen, wie es für die Grobeinstellung auf die durch die umgekehrt laufenden Strahlen hervorgebrachte Interferenz angewandt worden war (S. 329). Es wurde also die Blende *Bl* im Objektiv $A$ wieder möglichst eng gemacht. In dem auf sie eingestellten Fernrohr mußten dann vier Bilder dieser Blende zu sehen sein: zwei helle Bilder, die von den das Dreieck $SP_1P_2$ in umgekehrter Richtung durchlaufenden Strahlen $BlSP_1P_2SF$ und $BlSP_2P_1SF$ herrührten; weiterhin zwei viel lichtschwächere Bilder, die dadurch entstanden, daß ein Teil des Lichtes an der Oberfläche $O$ der Glasplatte eine Reflexion erlitt. Die beiden hellen Bilder fielen genau zusammen, da die Interferenzen der umgekehrt gehenden Strahlen schon vorher sehr breit gemacht worden waren; man mußte dann nur noch die lichtschwächeren Bilder der Blende mit jenen zur Deckung bringen, was durch Drehen des Stativs mit dem Rahmen $R$ um Vertikal- und Horizontalachse leicht zu erreichen war. Dann zeigte sich die Einstellung der Apparatur stets als richtig.

### C. Die verschiedenen Verfahren des objektiven Nachweises der stehenden Lichtwellen.

Der Nachweis der frei im Raume zwischen den Prismen $P_1$ und $P_2$ auftretenden stehenden Lichtwellen wurde zunächst mittels der bereits bekannten Verfahren geführt. Von der Fluoreszenzwirkung wurde aber kein Gebrauch gemacht, weil diese am stärksten nur bei Erregung mit ultraviolettem Lichte ist und die erwähnten Einstellungsverfahren sich für den gutsichtbaren Teil des Spektrums lediglich verwerten lassen. Es blieben demnach nur die chemisch-photographische Wirkung und die Lichtzerstreuung durch ultramikroskopisch kleine Teilchen.

Die für die Erkennung der stehenden Wellen dienenden photographischen bzw. lichtzerstreuenden Schichten dürfen nur eine Dicke haben, die einen kleinen Bruchteil der Wellenlänge des angewandten Lichtes beträgt, da sich sonst die Wirkungen von Bäuchen und Knoten überdecken würden. Die Bestimmung der Dicke geschah nach dem von O. Wiener angegebenen optischen Verfahren.[1])

Lange Zeit waren die Versuche, mit dieser Anordnung stehende Lichtwellen nachzuweisen, erfolglos geblieben.[2]) Erst als ich auf den Rat der Hrn. Dr. W. Möbius und Dr. F. Rother hin bei $A$ (Fig. 1) ein gut korrigiertes Objektiv verwendete und die darin befindliche Irisblende sehr eng stellte, waren auf einmal auf einer Chlorsilberkollodionschicht, die eigentlich die chemisch-photographische Wirkung der stehenden Wellen sichtbar machen sollte, Streifen zu sehen. Es zeigte sich so die Annehmlichkeit, daß ein Chlorsilberkollodionhäutchen gleichzeitig sowohl als lichtzerstreuendes als auch als photographisches Nachweismittel benutzt werden und damit auch immer die Wirkung der stehenden Wellen auf dem der photographischen Aufnahme dienenden Häutchen selbst während der Dauer eines Versuches direkt beobachtet werden konnte.

---

[1]) O. Wiener, a. a. O., S. 207.

[2]) Die Ursache der Mißerfolge war jedenfalls die Verwendung von Blenden mit zu großem Durchmesser, so daß die Konvergenz des Lichtes zu beträchtlich war.

Die Chlorsilberkollodionhäutchen waren in folgender Weise hergestellt worden. In 2 ccm dest. Wasser wurden 2 g krist. Silbernitrat gelöst und der Lösung 30 ccm Alkohol, 6 ccm 4proz. Rohkollodion und 25 ccm Äther zugefügt (Lösung 1). Einer zweiten Lösung von 0,5 g Magnesiumchlorid in 30 ccm Alkohol wurden ebenfalls 6 ccm Rohkollodion und 25 ccm Äther zugesetzt (Lösung 2). In der Dunkelkammer wurden kleine Mengen der Lösungen 1 und 2 im Verhältnis 6:5 zusammengegossen und die entstandene Chlorsilberkollodionemulsion durch eine Mischung aus gleichen Teilen Äther und Alkohol so weit verdünnt, daß die damit hergestellten Schichten von der gewünschten Feinheit waren. Als sehr wesentlich für die Empfindlichkeit der Emulsion stellte sich ein Silberüberschuß heraus. Zum schnelleren Reifen der Emulsion wurden noch einige Tropfen Ammoniak, zur Verhütung des Schleierns der Negative etwas Zitronensäurelösung zugesetzt.

Die stärkste Empfindlichkeit dieser Emulsion lag im Violett und Ultraviolett. Da aber die Einstellung der Apparatur mittels der grünen Linie des Hg-Spektrums durchgeführt worden war und daher nur in diesem Teile des Spektrums die stehenden Lichtwellen auftraten, wurde das Chlorsilberkollodion auf den Vorschlag des Hrn. Dr. F. Rother mit einigen Tropfen einer alkoholischen Eosinlösung angefärbt und damit für Grün sensibilisiert.

Um der dünnen Chlorsilberkollodionschicht Haltbarkeit auf Glas zu geben, wurde die reine Glasplatte mit einer sehr wässerigen Gelatineemulsion, der mindestens 50 Proz. Alkohol zugefügt war, gleichmäßig übergossen. Dieser Gelatineunterguß bewirkte, wenn er eingetrocknet war, ein so festes Haften der Kollodionschicht, daß selbst ein heftiger Strahl der Wasserleitung sie nicht zu beschädigen vermochte.

Das Überziehen der Glasplatten mit dem Chlorsilberkollodion geschah in der Weise, daß einige Tropfen der Emulsion auf eine Glasplatte gebracht, eine zweite Platte darüber gedeckt und beide rasch auseinandergezogen wurden. Es ergaben sich so Schichten, die überall nahezu gleiche Dicke besaßen, bei genügender Verdünnung der Emulsion mit Äther und Alkohol von der verlangten Feinheit (etwa $^1/_{20}\,\lambda_{Na}$ Dicke) und gut durchsichtig waren.

Wegen des relativ zwar großen, absolut aber geringen Silbergehalts des Häutchens konnte nicht die chemische, sondern nur die physikalische Entwicklung benutzt werden. Als Hervorrufungsflüssigkeit des latenten Bildes diente ein kurz vor Gebrauch hergestelltes Gemisch aus gleichen Teilen einer 1proz. Silbernitratlösung und einer auf 300 ccm Wasser 1 g Pyrogallol, und 1,5 g Zitronensäure enthaltenden Lösung.

**Fig. 3.**

**Fig. 4.**

Mit solchen in der beschriebenen Weise hergestellten lichtempfindlichen Häutcher wurden die Versuche von O. Wiener, bei denen die stehenden Lichtwellen vor einem Silberspiegel nachgewiesen wurden, wiederholt und dabei die Verwendbarkeit dieser Schicht als Erkennungsmittel für die chemisch-photographische Wirkung dieser Erscheinung geprüft. Es ergab sich, daß eine Belichtungsdauer von 10 bis 15 Minuten schon ausreichte, um nach der photographischen Entwicklung auf dem Negativ das von den stehenden Wellen herrührende Streifensystem hervortreten zu lassen. Figg. 3 und 4 zeigen die auf hart arbeitenden Dhlorbromsilberpapier hergestellten Kopien solcher Aufnahmen. Man erkennt deutlich, daß auf dem Negativ sich nicht mehr die stärkste Schwärzung im Violett und Ultraviolett, sondern im Grün geltend macht, und man sieht auf den Originalnegativen sehr gut die sich durch das Spektrum vom Grün bis zum Ultravioletten hinziehenden scharfen, etwas gekrümmten Streifen.[1])

Wie schon erwähnt, zeigten solche Chlorsilberkrollodionhäutchen auch eine starke lichtzerstreuende Wirkung.[2]) Die durch die frei im Raume auftretenden stehenden Wellen auf ihnen erzeugten hellen und dunklen Streifen, welche Schnittlinien des Häutchens mit den Flächen darstellen, die die Lage der Bäuche und Knoten bestimmen, waren sowohl von der Schicht- als auch von der Glasseite her aus allen Richtungen bequem zu beobachten. Sie waren ausgezeichnet scharf und die Minima bei engem Spalt (etwa 0,4 mm) und kleiner Blende (4 mm Durchmesser) vollkommen dunkel.

Es wurden außer den Chlorsilberkollodionhäutchen auch reine Kollodionhäutchen, die nicht durch Eosin angefärbt waren, als lichtzerstreuende Schichten in Anwendung gebracht, ebenso Schichten, die aus kleinen Schwefelteilchen bestanden und von Selényi[3]) benutzt worden waren. Es ergaben sich dabei dieselben Resultate.

Sollte die chemisch-photographische Wirkung der stehenden Lichtwellen mittels der von mir benutzten Anordnung sichtbar gemacht werden, dann wurde ein Chlorsilberkollodionhäutchen mit dem Spektrum der Bogenlampe 20—25 Minuten belichtet. Nach dem Entwickeln traten auf dem Negativ gut sichtbare Streifen hervor. Figg. 5 und 6 sind Kopien solcher Negative. Man sieht, daß nur das Grün des Spektrums auf die Platte gewirkt hat, und daß die Streifen nur in dem Teil des Spektrums auftreten, für den die Einstellung durchgeführt war.

---

[1]) Die Figuren 3—6 sind so geordnet, daß die Richtung von links nach rechts, vom Beschauer aus gerechnet, der zunehmenden Wellenlänge entspricht.

[2]) Bei der Wiederholung der Wienerschen Versuche konnte ich außer den durch den Luftkeil zwischen Spiegel und Glasplatte hervorgerufenen Newtonschen Interferenzstreifen, die ihre Breite mit der Blickrichtung änderten, auch ein Streifensystem beobachten, das fest blieb, und das mit dem durch die photographische Wirkung der stehenden Wellen hervorgebrachten Streifensystem identisch war. Die Deutung dieser Erscheinung, die ich zuerst als eine gewöhnliche Interferenz ansah, machte mir zunächst Schwierigkeiten, bis dann die bei der neuen Anordnung gemachte Beobachtung, daß ein solches Kollodionhäutchen auch lichtzerstreuend wirkt und somit direkt die stehenden Wellen sichtbar machen kann, die Erklärung gab.

[3]) P. Selényi, Ann. d. Phys. 35. S. 448. 1911.

Es war auch möglich zu zeigen, daß die Maxima der Lichtwirkungen, die bei der Lichtzerstreuung einem hellen Streifen auf dem Häutchen, bei der chemisch-photographischen Wirkung aber nach dem Entwickeln einem dunkeln Streifen auf dem Negativ entsprachen, für beide Arten, Lichtbewegung objektiv nachzuweisen, zusammenfallen. Zu dem Zwecke wurde auf einem Chlorsilberkollodionhäutchen zu Beginn eines Versuchs ein durch Wirkung der Lichtzerstreuung hell erscheinender Streifen durch eine Marke bezeichnet. Nach dem Entwickeln zeigte sich, daß an derselben Stelle ein dunkler Streifen sich befand, also dort auch die stärkste Silberausscheidung stattgefunden hatte. Somit ist derselbe Vektor, der die Lichtzerstreuung hervorruft[1]), auch für die chemische Wirkung des Lichtes maßgebend.[2])

Fig. 5.

Fig. 6.

Auf den Figg. 5 und 6 weisen die Streifen eine starke Krümmung auf. Der Verlauf der Streifen ist abhängig von der Form der die Lage der Bäuche und der Knoten der stehenden Wellen charakterisierenden Flächen und von der Neigung des lichtempfindlichen Häutchens gegen sie. Diese Flächen sind nur bei parallelem, homogenen Lichte einander parallele Ebenen; dagegen weisen sie bei konvergentem, prismatisch zerlegten Bogenlicht eine Krümmung auf. Die Schnittlinien des Häutchens mit diesen geometrischen Orten der Bäuche und Knoten der stehenden Wellen sind dann auch keine geraden

---

[1]) Nach der Rayleighschen Theorie der Lichtbeugung ist dies bekanntlich der elektrische Vektor.

[2]) Drude und Nernst haben bereits in der eingangs erwähnten Arbeit gezeigt, daß auch die Maxima der Lichtwirkungen der stehenden Wellen bei der Fluoreszenz mit denen bei der chemischen Wirkung zusammenfallen.

Linien, sondern gekrümmte Kurven, deren Krümmung von der Dispersion des zerlegenden Prismas, von der Konvergenz des Lichtes und auch von dem Korrektionszustande der benutzten Linsensysteme abhängt, also im allgemeinen sehr komplizierte Kurven. In diesem Falle dürfen die Streifen nicht verschwinden, wenn das lichtzerstreuende Häutchen parallel zur Normalebene auf der Strahlenrichtung liegt.

Das trat tatsächlich auch nicht ein. Die Streifen hatten dann die Form von ellipsenähnlichen, geschlossenen Kurven, deren große Achse parallel zum Spalt verlief. Wurde das Häutchen aus der Normalebene herausgedreht, wie es bei der Aufnahme der Negative von Figg. 5 und 6 geschehen war, so war nur ein Teil dieser Kurven zu sehen, wobei sich natürlich auch der Abstand änderte.

Um auch den Fall verwirklichen zu können, wo die Flächen, welche die Lage der Bäuche und Knoten bestimmen, äquidistante Ebenen sind, wurde an Stelle der Bogenlampe eine Quecksilberlampe benutzt, deren Licht vor dem Auffallen auf die halbdurchlässige Silberschicht nur einen Spalt durchsetzte und durch eine Linse parallel gemacht wurde. Dieses Licht erwies sich für die Lichtzerstreuung praktisch als homogen genug, da die Intensität der grünen Linie die der übrigen im sichtbaren Teil des Spektrums gelegenen weit übertrifft. Fiel dieses parallele, unzerlegte Quecksilberlicht auf das Häutchen, dann waren die Richtung und die Breite der Streifen lediglich durch die Neigung des Häutchens gegen die Normalebene bestimmt. Sie waren ganz geradlinig, und je mehr man sich der Normalebene näherte, um so breiter wurden sie, bis sie endlich ganz verschwanden und beim Weiterdrehen des Häutchens *H* um eine seiner Drehachsen wieder auftraten. Wenn die Streifen sehr breit waren, zeigten sie farbige Ränder. Das Licht der Quecksilberlampe war aber so wenig intensiv, daß diese Erscheinung selbst bei sehr langer Belichtungsdauer mit einem photographischen Häutchen nicht festgehalten werden konnte.

Die Anordnung erlaubte auf bequeme Weise auch darüber Versuche anzustellen, ob nicht die stehenden Lichtwellen durch Hauchbilder sichtbar gemacht werden könnten. Es wurde auf den Rahmen *R* eine reine Glasplatte aufgesetzt und diese, nachdem die Einstellung durchgeführt war, behaucht. Es waren dann tatsächlich auf der Platte Streifen zu beobachten. Wurde die Platte so lange behaucht, daß der Durchmesser der sich darauf niederschlagenden Wassertröpfchen jedenfalls größer war als die Wellenlänge des grünen Lichtes, dann sah man nur einen hellen Fleck. Kurz vor dem Verschwinden des Hauches, wenn die Tröpfchen durch Verdunsten genügend klein geworden waren, traten die Streifen wieder auf, ein Beweis dafür, daß wirklich die stehenden Wellen die Ursache dieser Erscheinung waren.

Es bietet diese letzte Beobachtung vielleicht die Möglichkeit, die Dimension kolloidaler Teilchen hinsichtlich ihrer Größenordnung zu bestimmen. Läßt man nämlich eine Flüssigkeit, die solche Teilchen enthält, auf einer Glasplatte eintrocknen, so dürfen nur dann Streifen auftreten, wenn der Durchmesser der kleinen Teilchen kleiner ist als die Wellenlänge des benutzten Lichtes.

Es wurde gelegentlich der Versuche mit Hauchbildern auch festgestellt, daß sogar noch nach Verschwinden des Hauches die Streifen, wenn auch nur kaum erkennbar, auf der Glasplatte zu sehen waren, auch dann, wenn die Glasplatte gut gereinigt war. Die Erklärung dafür ist vielleicht die, daß auf der Platte trotz sorgfältiger Reinigung immer noch feine Staubteilchen sich befinden, die das Licht zerstreuen, und daß für das benutzte Licht die Platte nicht als absolut glatt angesehen werden kann.

### D. Die Unterscheidung der beobachteten Erscheinung von gewöhnlichen Interferenzen.

Bei allen Versuchen, wo die stehenden Lichtwellen durch lichtzerstreuende Teilchen oder durch Hauchbilder sichtbar gemacht wurden, waren die Streifen auch in dem auf das Häutchen $H$ eingestellten Fernrohr $F$ zu beobachten. Da man mit dem Fernrohr gewissermaßen von zwei Seiten her gleichzeitig nach $H$ hin blicken kann, lag die Vermutung nahe, daß diese im Fernrohr sichtbaren Streifen dieselben wären, die man mit dem bloßen Auge auf dem Häutchen $H$ direkt beobachten konnte. Es war aber auch denkbar, daß die Streifen im Fernrohr eine ganz andere Erscheinung und zwar Interferenzen von den Strahlen sein konnten, die an der Fläche $O$ der Glasplatte reflektiert werden und die Wege $SP_1OP_1SF$ und

$SP_2OP_2SF$ gehen.[1] Zwar müssen dann die Interferenzstreifen von der Helligkeit der das Dreieck $SP_1P_2$ umgekehrt durchlaufenden Strahlen $SP_1P_2SF$ und $SP_2P_1SF$ überdeckt werden. Andererseits sprach aber die Beobachtung der Streifen im Fernrohr, wenn an den Rahmen $R$ eine reine Glasplatte angelegt war, von der von vornherein nicht zu erwarten war, daß ihre Oberfläche eine lichtzerstreuende Wirkung hätte, wieder dafür, daß eine Interferenzfigur vorläge.

Alle diese Überlegungen veranlaßten mich, eine besondere Untersuchung darüber anzustellen, ob es sich im Fernrohr um das Bild der durch die stehenden Wellen auf dem Häutchen hervorgebrachten Erscheinung oder ob es sich um eine gewöhnliche fortschreitende Interferenz handle.

Wenn man den Rahmen $R$, und damit die Fläche $O$ der Glasplatte und das Häutchen $H$, um die Strecke $^1/_2\,\lambda$ auf der Metallschiene *Sch* verschiebt, werden die durch die stehenden Wellen auf dem lichtzerstreuenden Häutchen erzeugten Streifen gerade um eine Streifenbreite wandern; denn zwei benachbarte, die Lage von Schwingungsknoten bestimmende Flächen sind genau $^1/_2\,\lambda$ voneinander entfernt. Durch Verschieben des Häutchens $H$ um $^1/_2\,\lambda$ würden aber die Strahlen $SP_1HP_1SF$ und $SP_2HP_2SF$ einen Gangunterschied gleich dem Vierfachen dieser Verschiebung, also gleich $2\,\lambda$, gegeneinander bekommen, und die Streifen müßten, falls im Fernrohr eine Interferenzfigur vorläge, um 2 Streifenbreiten wandern.

Um dies zu entscheiden, wurde auf dem Häutchen $H$ eine Marke angegeben, die sowohl direkt als auch mit dem auf $H$ eingestellten Fernrohr zu beobachten war. Das Häutchen $H$ wurde nun um eine gewisse Strecke verschoben; gleichzeitig wurden die Streifen gezählt, die sowohl bei direkter Beobachtung des Häutchens als auch im Fernrohr diese Marke passierten. Die Zahl stimmte für beide Beobachtungen genau überein, und es war damit erwiesen, daß im Fernrohr das Bild der von den stehenden Wellen hervorgerufenen Streifen zu sehen war, aber nicht eine gewöhnliche Interferenzerscheinung, da in diesem Falle die Zahl der die Marke passierenden, im Fernrohr sichtbaren Streifen hätte doppelt so groß sein müssen.

---

1) Diese Interferenzen gleicher Dicke (S. 330) sind ebenfalls mit dem auf das Häutchen $H$ eingestellten Fernrohr zu beobachten, während für die Beobachtung der Interferenz der umgekehrt laufenden Strahlen Einstellung des Fernrohrs auf Unendlich notwendig ist.

Ein weiterer Versuch gab dasselbe Resultat. Von einem gut reflektierenden Silberspiegel wurde ein Teil des Silberbelags entfernt[1]) und dieser Spiegel an den Rahmen $R$ angedrückt. Jetzt mußten im Fernrohr zwei verschiedene Erscheinungen zu beobachten sein, einmal die gewöhnlichen Interferenzen, die durch die an dem Spiegel reflektierten Strahlen hervorgerufen wurden und Kurven gleicher Dicke waren (S. 332), außerdem auf dem nichtversilberten Teil das Bild der von den stehenden Wellen hervorgebrachten Streifen. Diese beiden Streifensysteme waren auch wirklich zu beobachten; sie hatten dieselbe Richtung, unterschieden sich aber durch die Breite. Die Streifen auf dem Silberspiegel, also die gewöhnlichen Interferenzen, waren viel enger; sie hatten nur die halbe Streifenbreite gegenüber den auf der reinen Platte sichtbaren Streifen. Das erklärt sich daraus, daß die Breite der Streifen der stehenden Wellen nur von der Neigung $\alpha$ des Häutchens gegen die Normalebene abhängt, während für die Breite der Interferenzstreifen der Neigungswinkel $2\alpha$ der Ebenen $H_1'$ und $H_2''$ (Fig. 2) in Frage kommt.

Obgleich es wenig wahrscheinlich war, daß auch das Streifensystem, das auf dem lichtzerstreuenden Häutchen direkt mit bloßem Auge beobachtet wurde, nicht durch stehende Wellen, sondern durch eine andere Interferenzerscheinung hervorgerufen sein könnte, so wurden jedoch auch nach dieser Richtung hin aufklärende Versuche ausgeführt.

Deckte man einen der nach $H$ hin laufenden Strahlen ab, so verschwanden sofort die Streifen, die also nur durch Interferenz der beiden einander entgegenlaufenden Strahlenbündel erzeugt sein konnten und daher eine durch stehende Lichtwellen hervorgebrachte Erscheinung sein mußten. Wurde weiterhin in einen Strahlengang ein halbdurchlässiger Spiegel gebracht, so erschienen die Minima der Streifen viel weniger ausgeprägt, weil die Amplituden der interferierenden Wellen zu verschieden waren.

Weiterhin könnte man noch vermuten, daß die auf dem Häutchen direkt sichtbare Erscheinung mit den Queteletschen Streifen oder den Newtonschen Staubfiguren identisch wäre. Diese Beugungsinterferenz entsteht bekanntlich, wenn ein Spiegel auf der Glasseite mit großen lichtzerstreuenden Teilchen bestäubt wird, und wenn man dann die Strahlen einer Lichtquelle in das auf Unendlich akkommodierte Auge reflektieren läßt, wobei die bestäubte Fläche dem Auge zugekehrt sein muß. Da man aber bei allen Versuchen die Streifen sowohl von der Schicht- als auch von der Glasseite her, auch wenn die direkten Strahlen nicht ins Auge gelangten, beobachten konnte, und zwar mit einem auf die Schicht akkommodierten Auge, so konnte diese Beugungsinterferenz hier keinesfalls in Frage kommen.

---

[1]) Dort, wo der Belag entfernt war, konnte eine Kollodionschicht aufgelegt werden. Es genügte aber auch, wenn diese Stelle rein blieb, da ja schon die reine Glasplatte lichtzerstreuend wirkt.

Es wurde durch alle diese Versuche für erwiesen erachtet, daß es bei der beobachteten Erscheinung sich um nichts anderes handeln konnte, als um die auf einen Licht nachweisenden Körper wirkenden stehenden Lichtwellen.

### E. Die Interferenz zweier frei im Raume senkrecht aufeinander treffenden kohärenten Lichtbündel.

O. Wiener hatte im Anschluß an seine Versuche über stehende Lichtwellen die Interferenz von rechtwinklig sich kreuzenden Lichtstrahlen untersucht.[1]) Diese senkrecht aufeinander treffenden Wellenzüge kamen in der Weise zustande, daß Licht unter 45° auf eine spiegelnde Fläche fiel und reflektiert wurde. Auf Grund der dabei gemachten Beobachtungen konnte O. Wiener die alte Streitfrage über die Schwingungsrichtung des polarisierten Lichtes in bezug auf die Polarisationsebene experimentell entscheiden. Er war dabei von folgender Überlegung ausgegangen. Wenn die Schwingungen des einfallenden Lichtes senkrecht zur Einfallsebene erfolgen, dann sind die Lichtvektoren des einfallenden und des reflektierten Lichtes einander parallel, und es müssen daher die sich senkrecht durchkreuzenden Strahlen in der Weise zur Interferenz gelangen, daß eine gegenseitige Zerstörung oder Verstärkung der Schwingungen stattfindet. Dagegen werden, wenn die Schwingungen des einfallenden Lichtes in der Einfallsebene vor sich gehen, die Schwingungsrichtungen der einfallenden und reflektierten Welle senkrecht aufeinanderstehen, und es kann keine gegenseitige Unterstützung oder Vernichtung der Schwingungen eintreten. Die Wirkungen dieser Interferenzen

---

1) O. Wiener, a. a. O., S. 229.

bei verschiedenen Stellungen der Polarisationsebene zur Einfallsebene wurden auch bei diesen Versuchen von O. Wiener in der Nähe der reflektierenden Fläche untersucht.

Die für die vorher beschriebenen Versuche benutzte Apparatur ermöglichte es, diese Interferenzen von rechtwinklig aufeinander treffenden Lichtstrahlen frei im Raume zu beobachten, und es wurden daher auch weiterhin darüber Versuche angestellt. Die Versuchsanordnung, deren ich mich bediente, ist aus Fig. 7 ersichtlich. Zu ihrer Erklärung ist nur hinzuzufügen, daß bei diesen Versuchen ausschließlich mit parallelem, unzerlegten Quecksilberlicht gearbeitet wurde, das ein Nicolsches Prisma *N* durchsetzte und dann unter 45° auf die halbdurchlässige Silberschicht *S* fiel. Die beiden Strahlen, in die das einfallende Bündel zerfällt, gehen die Wege I. $SP_1H$ und II. $SP_2H$ und müssen bei geeigneter Einstellung auf *H* Streifen geben. Für die Einstellung ist offensichtlich nichts anderes nötig, als die vier Ebenen $S$, $P_1$, $P_2$ und $H$ einander parallel zu machen. Die Versuchsanordnung ist ähnlich wie bei dem Interferenzrefraktor nach Zehnder und Mach. Zehnder gibt für seinen Interferenzrefraktor eine Einstellungsmethode an, bei der ein sehr weit entfernter leuchtender Punkt notwendig ist.¹) Dieser stand mir nicht zur Verfügung, da der sehr schwere Apparat sich im Erdgeschoß befand und nur mit Schwierigkeiten hätte transportiert werden können. Es wurde deshalb auf den Vorschlag von Hrn. Prof. O. Wiener ein Hilfsapparat hergestellt, der gleichsam einen künstlichen fernen Lichtpunkt erzeugte, und der durch Fig. 8 schematisch dargestellt wird. $S_2$ war ein metallisch reflektierender Spiegel, $S_1$ eine Glasplatte, deren untere Hälfte nur versilbert war. Beobachtete man im Fern-

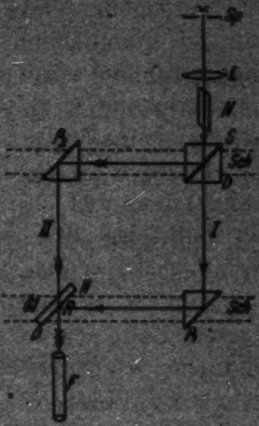


Fig. 7.

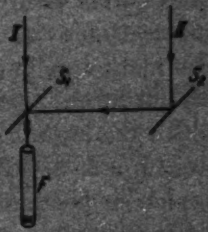


Fig. 8.

---

1) Zehnder, a. a. O., S. 281.

rohr $F$ einen fernen Punkt, so sah man von ihm zwei Bilder, entsprechend den Strahlengängen I und II, die durch Verändern der Stellung des Spiegels $S_2$ zum Zusammenfallen gebracht werden konnten. Beleuchtete man nun das im Fernrohr befindliche Fadenkreuz von der Seite her, wo sich beim Einstellen vorher das Auge befand, so erhielt man jetzt zwei Lichtstrahlen, die die Spiegel $S_1$ und $S_2$ parallel verließen und entgegengesetzte Richtung hatten wie die von dem fernen Punkte kommenden Strahlen. Mit Hilfe dieser parallelen Lichtstrahlen wurden nach dem von Zehnder angegebenen Verfahren die vier Ebenen $S$, $P_1$, $P_2$ und $H$ (Fig. 7) einander parallel gemacht.

Ließ man Licht auf $S$ fallen, so sollten sich die Strahlenbündel I und II bei $H$ überdecken. Das war aber nicht genau der Fall. Die Strahlen waren etwas seitlich und auch in der Höhe gegeneinander verschoben, wie man in dem auf den Spalt eingestellten Fernrohr $F$ beobachten konnte. Die seitliche Verschiebung wurde durch die am Stativ des Rahmens $R$ befindliche Mikrometerbewegung beseitigt[1]), die vertikale Verschiebung durch Regulieren des Doppelprismas $D$ um die Horizontalachse. Nach dieser Einstellung waren in dem auf $H$ eingestellten Fernrohr $F$, wenn $H$ nur ein wenig aus seiner Lage herausgedreht wurde, Streifen zu sehen, die man auch mit bloßem Auge von allen Seiten her, selbst wenn das direkte Licht nicht ins Auge gelangte, beobachten konnte.

Wurde nun zwischen die Linse $L$ und die halbdurchlässige Schicht $S$ ein Nicolsches Prisma $N$ gebracht und dieses so gestellt, daß die Polarisationsebene in der Einfallsebene der Strahlen in bezug auf $H$ lag, dann blieben die Streifen scharf. In diesem Falle haben offenbar die für die Lichtzerstreuung maßgebenden Lichtvektoren, d. h. also die elektrischen Vektoren, eine parallele Lage zueinander. Daraus geht hervor, daß sie senkrecht auf der Polarisationsebene stehen müssen.

Bei einer Drehung des Nicols um 90°, wo die Polarisationsebene senkrecht zur Einfallsebene lag und die Schwingungsrichtungen der wirksamen Lichtvektoren senkrecht aufeinander

---

1) Beim Verschieben der Glasplatte $Gl$ längs der Metallschiene fiel der Strahl I immer auf dieselbe Stelle der Fläche $O$, während Strahl II auf ihr wanderte. So konnten die beiden Strahlen genau zum Zusammenfallen auf der Fläche $O$ gebracht werden.

standen, wurden die Streifen viel schwächer und verschwommener. Völlig verschwanden sie nicht. Das ist in Übereinstimmung mit den Versuchen von Selényi[1]), der auch die Erklärung gegeben hat, warum die Streifen bei Anwendung der Lichtzerstreuung als Erkennungsmittel eines Lichtzustandes nicht verschwinden können, selbst wenn die Schwingungsrichtungen der elektrischen Vektoren senkrecht aufeinander stehen.

Mit dem photographischen Häutchen, auf dem im letzteren Falle die interferierenden Strahlen nach den Beobachtungen von O. Wiener hätten keine Streifen geben dürfen, konnte die Erscheinung leider nicht festgehalten werden. Dazu war die Intensität des Quecksilberlichtes zu gering, und mit der Bogenlampe wurden keine Streifen erhalten, da hierbei kein Kriterium dafür gefunden werden konnte, wo sich der Ort mit dem Gangunterschied Null für die Strahlen I und II befand.

### F. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Es wurde in der vorliegenden Arbeit gezeigt, daß es möglich ist, auch wenn die für die Bildung stehender Lichtwellen notwendigen Lichtstrahlen von entgegengesetzter Fortpflanzungsrichtung getrennte Wege von etwa 24 cm Länge zurückgelegt haben, diese Erscheinung zu erzeugen und nachzuweisen. Die einander entgegenlaufenden Wellenzüge wurden in der Weise erhalten, daß ein Lichtbündel von einer halbdurchlässigen Silberschicht in zwei Teile geteilt wurde. Es konnten so der bei den früheren experimentellen Arbeiten benutzte gutreflektierende Spiegel vermieden und die stehenden Lichtwellen frei im Raume auf bequemere Art beobachtet werden.

Die Einstellung der Apparatur war bei dem Fehlen jeglicher Anhaltspunkte schwierig und ließ sich nur mit den besten Kontrollen von Feineinstellungen, mit Interferenzen, durchführen. Diese gewöhnlichen fortschreitenden Interferenzen, die bei der benutzten Anordnung auftraten, wurden daher genauer untersucht. Es ergab sich hierbei, daß die Anordnung als Interferenzrefraktor angewandt werden kann, der für Längenmessungen eine hohe Empfindlichkeit besitzt.

---

1) P. Selényi, Ann. d. Phys. 35. S. 451—452. 1911.

Der Nachweis der stehenden Lichtwellen erfolgte mit verschiedenen, Lichtbewegung sichtbar machenden Mitteln. Es wurden angewandt: die Lichtzerstreuung durch ultramikroskopisch kleine Teilchen, die chemisch-photographische Wirkung auf einem Chlorsilberkollodionhäutchen und die Erscheinung des Hauchbildes. Es wurde hierbei beobachtet, daß die Maxima der Lichtwirkungen sowohl für die Lichtzerstreuung als auch für die chemisch-photographische Wirkung zusammenfallen, daß also für beide Erscheinungen derselbe Lichtvektor in Frage kommt.

Die Beobachtungen bei den mit Hauchbildern angestellten Versuchen bieten vielleicht die Möglichkeit, den Durchmesser kolloidaler Teilchen hinsichtlich der Größenordnung zu bestimmen.

Durch eine Reihe von Versuchen konnte bewiesen werden, daß es sich tatsächlich bei den untersuchten Erscheinungen nur um Wirkungen der stehenden Lichtwellen handeln konnte; auf einer teilweise versilberten Glasplatte wurden die Wirkungen stehender Wellen und gewöhnliche fortschreitende Interferenzen gleichzeitig nebeneinander sichtbar gemacht.

Als Analogon zu den bekannten Versuchen von O. Wiener über die Schwingungsrichtung des polarisierten Lichtes wurde mit Hilfe von dünnen lichtzerstreuenden Schichten die Lichtbewegung untersucht, die zwei senkrecht aufeinandertreffende polarisierte Lichtbündel erzeugen. Es ergab sich dabei Übereinstimmung mit den von O. Wiener und Selényi gemachten Beobachtungen.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Leipzig in den Jahren 1920—1923 ausgeführt. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Geheimen Hofrat Prof. Dr. O. Wiener, für die Anregung zu dieser Arbeit, sein dauerndes Interesse und die liebenswürdige Überlassung der zu dieser Arbeit erforderlichen Institutsmittel meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Zugleich möchte ich auch Hrn. Privatdozent Dr. W. Möbius für seine mir bereitwilligst gegebenen, wertvollen Ratschläge und seine ständige, rege Anteilnahme an dieser Arbeit danken.

Physikalisches Institut der Universität Leipzig im Dezember 1923.

(Eingegangen 7. Januar 1924.)

## 3. *Über Sicht- und Sehweiten in schwach getrübten Medien.*

## *Experimenteller Beitrag zur Lösung des Problems von der Form des blauen Himmels;*

## *von Margarete Weiler.*

(Auszug aus der Dresdner Dissertation, Juni 1923.)

### § 1. Einleitung.

Um das Problem von der Form des blauen Himmels zu lösen, sind zahlreiche Theorien aufgestellt worden. Den psychologischen und physiologischen Anschauungen stehen einige wenige physikalische Erklärungsversuche gegenüber. Der erste stammt von Hobbes.[1]) Darnach ist die scheinbare blaue Himmelsfläche, an der wir alle Gestirne sehen, eine der Erde und der sie umgebenden Atmosphäre konzentrische Kugelfläche. Da aber die Beobachtungen von der Erdoberfläche aus vorgenommen werden, ist die Grenzfläche der Atmosphäre dem Beobachter im Zenit näher als im Horizont, und er nimmt den Himmel als Kugelkappe, nicht als Halbkugel wahr. Nimmt man nach neuen Messungen[2]) die Höhe der sichtbaren Schicht mit 250 km an und rechnet daraus den Halbierungswinkel $\varphi$ des Bogens Horizont-Zenit aus, so findet man $\varphi = 12^0$, ein Wert, der weit unter dem später mit dem Auge geschätzten liegt. Die das Himmelsgewölbe darstellende Kugelkalotte müßte viel flacher sein, als wir sie in Wirklichkeit beobachten und messen. Eine zweite physikalische Erklärung der Gestalt des sichtbaren Himmelsgewölbes gibt Reimann.[3]) Er faßt die Luft als feinen Nebel auf und das sichtbare Himmelsgewölbe „als sichtbare Grenze im nicht absolut durchsichtigen Medium Luft“. Diesen Gedanken greifen Dember und Uibe[4]) heraus. Ist die Luft nicht ein feiner Nebel, sondern ein im Sinne der Rayleighschen Theorie trübes Medium, in dem jede Luftmolekel durch die Sonnenbestrahlung selbst ein Lichtzentrum wird, das dem Beobachter und anderen Molekeln Licht zustrahlt, so finden die beiden Forscher, daß die Himmelsgestalt bedingt wird durch die Sehweite und die von ihr abhängende Himmelshelligkeit.

---

[1]) Th. Hobbes, Elementorum phil. de Homine, 1658.

[2]) L. Vegard u. O. Krogness, Ann. d. Phys. 51. S. 495. 1916.

[3]) E. Reimann, Programmabhandl. d. Kgl. Gymn. Hirschberg. 1890, 1891.

[4]) H. Dember u. M. Uibe, Ber. d. math.-phys. Kl. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig. 69. S. 391. 1917.

Trotzdem im Laufe der Zeit zahlreiche Theorien aufgestellt worden waren zur Lösung des Problems — ausführliche Literaturangaben finden sich in den Arbeiten von Reimann[1] und Aloys Müller[2] — liegen doch nur wenige Messungen zur Bestimmung der Form des Himmelsgewölbes vor. Zuerst hat Robert Smith[3] derartige Beobachtungen vorgenommen. Er teilt, mit dem Auge schätzend, den Bogen des Himmels Horizont-Zenit in zwei gleiche Teile und mißt den Winkel, den die Verbindungslinie Beobachter-Bogenmitte mit der Horizontalen einschließt. Als Mittelwert findet er für diesen Winkel $\varphi = 24$ bis $25^\circ$. Leider gibt er über die Ausführung seiner Versuche nichts Näheres an. Auch Kämtz[4] hat einige solche Messungen gemacht. Er findet $\varphi = 23{,}43^\circ$. Mathematisch wird die Beziehung dieses Winkels zum zugehörigen Kugelzentriwinkel zuerst durch Kästner in seiner deutschen Übersetzung des Werkes von Robert Smith angegeben und später durch Drobisch[5] ausführlich entwickelt. Er empfiehlt, zur Prüfung der Genauigkeit noch kleinere Teile des Himmelsbogens Horizont-Zenit zu messen, und stellt auch dafür die zur Rechnung nötige mathematische Formel bereit. Die ersten genauen Messungen des Winkels verdanken wir Reimann. Er findet aus 283 in Hirschberg vorgenommenen Beobachtungen die folgenden Mittelwerte:

$\varphi = 21{,}22^\circ$ für den klaren Taghimmel,
$\varphi = 26{,}55^\circ$ „ „ „ Nachthimmel mit Mondschein,
$\varphi = 29{,}95^\circ$ „ „ „ „ ohne „ .

---

[1] E. Reimann, Programmabhandl. d. Kgl. Gymn. Hirschberg. 1901, 1903.

[2] A. Müller, Die Referenzflächen d. Himmels u. d. Gestirne. Braunschweig 1918; Arch. f. d. ges. Psychol. 41. S. 47. 1921.

[3] R. Smith, A compl. System of Optics. Cambridge 1738.

[4] L. F. Kämtz, Lehrb. d. Meteorologie. Halle (Saale). III. S. 47. 1832.

[5] W. H. Drobisch, Verhandl. d. Ges. d. Wiss. Leipzig, math.-phys. Kl. 109. 1854.

Diese Ergebnisse zeigen, daß der Grad des Gedrücktseins des Himmelsgewölbes abnimmt mit abnehmender Himmelshelligkeit. Weitere Messungen sind auf Veranlassung von v. Zehender[1]) durch v. Sicherer in der Nähe von München vorgenommen worden. Er findet:

$\varphi = 43{,}1^{\circ}$ für den wolkenlosen Himmel,
$\varphi = 47{,}0^{\circ}$ „ „ sternenklaren Nachthimmel,
$\varphi = 42{,}3^{\circ}$ „ „ gleichmäßig trüben Himmel,
$\varphi = 33{,}5^{\circ}$ „ „ bewölkten Himmel.

Ein Urteil über den Wert dieser ungewöhnlich hohen Zahlen für den Winkel $\varphi$ läßt sich nicht ohne weiteres abgeben, da v. Sicherer keinerlei Angaben macht über Art des Meßinstruments, Übung der Beobachter, Festlegung des Zenits und die übrigen Versuchsbedingungen.

A. Müller findet als Mittel aus 126 Messungen des Winkels $\varphi = 31{,}5^{\circ}$. Möglicherweise ist diese von A. Müller messend bestimmte, weit über dem Reimannschen Wert stehende Größe des Winkels dadurch zustande gekommen, daß:

1. in dem Bestreben, den Zenit genau festzulegen, die Beobachtungen von einem dicht unter einem vorspringenden Dach liegenden Fenster vorgenommen wurden,
2. die Hausmauer durch Strahlung das Ergebnis beeinflußt hat,
3. der Horizont nicht frei war, sondern durch einen Wald und durch eine Kirchturmspitze im Gesichtsfeld eine Störung hervorgerufen werden konnte.

Dieselben Messungen, die durch die genannten Forscher für Deutschland gemacht waren, haben Dember und Uibe[2]) für die Subtropen und Figee[3]) für die Tropen vorgenommen. Dember und Uibe finden als Mittelwerte für Teneriffa:

$\varphi = 42{,}9^{\circ}$ für den höchsten Nachthimmel,
(70) $\varphi = 40{,}1^{\circ}$ „ „ sternenklaren Nachthimmel ohne Mondschein,
(57) $\varphi = 36{,}7^{\circ}$ „ „ sternenklaren Nachthimmel mit Monschein,

---

[1]) W. v. Zehender, Über opt. Täuschung, mit bes. Berücks. d. Täuschung über d. Form d. Himmelsgewölbes u. über d. Größenverhältnisse der Gestirne. Leipzig 1902.

[2]) H. Dember u. M. Uibe, Ber. d. math.-phys. Kl. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig. 69. S. 139. 1917.

[3]) S. Figee, Naturkundig Tijdschrift vour Nederlandsch-Indien, 65. S. 35. 1906.

(91) $\varphi = 32{,}2^0$ für den Dämmerungshimmel,
(210) $\varphi = 32{,}0^0$ „ „ Taghimmel,
(48) $\varphi = 29{,}0^0$ „ „ bedeckten Taghimmel.

(Die in Klammern gesetzten Zahlen bedeuten die Anzahl der Messungen.)

Ein anderer Beobachter auf Teneriffa, Kapitän Vieth, findet:

$\varphi = 33{,}6^0$ für den mittleren Taghimmel.

Zur Kontrolle haben die beiden Forscher noch Drittel und Viertel des Bogens Horizont-Zenit bestimmt und kommen bei Berechnung des Halbierungswinkels zu einer innerhalb der Fehlergrenzen liegenden guten Übereinstimmung der Werte. Figee stellt, ohne nähere Angaben über die Versuche zu machen, folgende Werte des Winkels $\varphi$ für Batavia fest:

$\varphi = 38{,}3^0$ (344 Beobachtungen seines Assistenten),
$\varphi = 36{,}9^0$ (43 „ Figees).

Die Arbeiten von Reimann, Dember und Uibe, Figee, liefern das folgende Resultat:

Die Gestalt des Himmelsgewölbes wird bestimmt durch die Himmelshelligkeiten; denn das Himmelsgewölbe erscheint in den Tropen und Subtropen höher als in höheren Breiten, bei Tag höher als bei Nacht, bei klarem Himmel höher als bei bedecktem, im Sommer und Herbst höher als im Winter und Frühjahr.

Dember und Uibe behaupten, daß die Himmelshelligkeit die maximale Sehweite in die Atmosphäre bedingt und daß zwischen beiden Größen die Beziehung besteht:

$$s_{\max} = c \cdot \sqrt{H},$$

wobei $s_{\max}$ die maximale Sehweite, $H$ die Helligkeit, $c$ einen Proportionalitätsfaktor bedeutet. Das vom Auge wahrgenommene Himmelsgewölbe ist demnach die Umhüllende der Endpunkte aller maximalen Sehweiten und läßt sich objektiv messen. Dember und Uibe nehmen an, daß sich die maximalen Sehweiten durch die ihnen proportionalen Quadratwurzeln aus den Himmelshelligkeiten in verschiedenen Höhen über dem Horizont ausdrücken lassen. Tragen die beiden Forscher diese Werte als Radiivektoren auf, so finden sie, daß sich das sichtbare Himmelsgewölbe meist als Kugelkalotte darbietet, deren graphisch ermittelter Halbierungswinkel stets innerhalb der

Fehlergrenzen mit den beobachteten und oben angegebenen Werten übereinstimmt. Durch diese Auffassung lassen sich auch die Unterschiede in der Abplattung des Gewölbes beim Tag- und Nachthimmel, beim Himmel der Subtropen und der gemäßigten Zone erklären.

Daß die verschiedenen Helligkeiten des Himmels im Horizont und Zenit und die damit zusammenhängenden verschiedenen Sehweiten die die Gestalt des Himmelsgewölbes in erster Linie bestimmenden Faktoren sind, wird aus weiteren Beobachtungen von Dember und Uibe festgelegt. Im gleichmäßig erhellten Nebel, wo also die Sehweiten nach allen Seiten gleich sind, finden sie einen Halbierungswinkel $\varphi = 45^0$, d. h., das Gewölbe hat die Form einer Halbkugel. Ebenso gibt die Tatsache eine Bestätigung der Theorie, daß der Himmel, durch eine blaue Scheibe betrachtet, die die Helligkeitsunterschiede zwischen Horizont und Zenit ausgleicht, in seiner Gestalt sich viel mehr der Halbkugel nähert ($\varphi = 39{,}3^0$), als ohne blaue Scheibe betrachtet ($\varphi = 31{,}7^0$). Eine rote Scheibe ergibt entgegengesetzte Beobachtungen.

Gegen die von Dember und Uibe aufgestellte Beziehung zwischen Sehweite und Helligkeit und die daraus resultierende Form des Himmelsgewölbes wendet sich H. Stücklen.[1] In ihrer Göttinger Dissertation versucht sie, die alte Vergleichstheorie Alhazens, die das Hauptgewicht auf die Zwischendinge legt, wieder zur Geltung zu bringen und durch Versuche zu bestätigen. Sie bestimmt die Gestalt des sichtbaren Himmels, wenn auch in der Zenitrichtung störende Objekte vorhanden sind, die dem Auge einen Anhalt zur Entfernungsschätzung geben, z. B. Funkentürme der Radiostationen von Nauen und Göttingen. Dadurch bekommt Stücklen Werte des Winkels $\varphi > 45^0$ bis $56{,}5^0$. Ihren Versuchsbedingungen ist entgegenzuhalten, daß die oben genannten Beobachter immer Wert darauf legten, daß auch in Richtung des Horizonts störende Zwischendinge ganz ausgeschaltet sind. Unter ganz besonders günstigen Bedingungen arbeiteten in dieser Hinsicht Dember und Uibe, da sie das Meer als Horizont für ihre Messungen hatten.

Mit Hilfe der Sehweitentheorie lösen Dember und Uibe andere bekannte, teils vielumstrittene Probleme der meteorologischen Optik, die mit der Gestalt des Himmelsgewölbes eng zusammenhängen. Sie erklären dadurch vor allem die bisher experimentell noch sehr wenig untersuchte tägliche Bewegung des Erdschattens in der Atmosphäre[1]) und geben quantitative Zusammenhänge zwischen der Form des Himmelsgewölbes und der scheinbaren Größenänderung von Sonne und Mond in verschiedenen Höhen über dem Horizont.[2]) Auch die je nach der Höhe über dem Horizont in verschiedener Größe wahrgenommenen Haidingerschen Polarisationsbüschel bilden eine Bestätigung der Theorie.[3]) Enge Beziehungen zwischen Sichtweite und Sehweite einerseits und Helligkeit des Himmels andererseits werden auch von anderen Autoren festgestellt. Im allgemeinen ist die Sehweite definiert als die Entfernung, in der ein mit dem Auge beobachteter (weißer oder schwarzer) Gegenstand im trüben Medium dem Auge verschwindet, die Sichtweite als die maximale Entfernung, aus der eine Lichtquelle im trüben Medium vom Auge oder dem photometrierenden Apparat gerade nicht mehr wahrgenommen wird. Doch sind diese Begriffe in der Literatur nicht scharf voneinander geschieden. Untersuchungen, die von der Direktion der Deutschen Seewarte in Hamburg 1894 vorgenommen wurden über Sichtweiten und Helligkeiten der Schiffspositionslaternen[4]), bestätigen, daß Sichtweite und Quadratwurzel aus der Helligkeit linear voneinander abhängen. Die Beziehung zwischen Sichtweite $s$ und Helligkeit $H$ ist für Nebel von Haecker[5]) studiert worden. Er kommt zu dem Ergebnis, daß zwischen beiden Größen die Gleichung besteht: $s = \frac{\log 0{,}02}{\log \tau}$, wobei $\tau$ den Transmissionskoeffizienten bedeutet, der nach Rayleigh mit der Helligkeit durch die Gleichung: $H = H_0 \cdot \tau^s$ zusammenhängt. Über Sichtweitenbestimmungen, genauer Sehweitenbestimmungen, berichtet eine größere Anzahl von Arbeiten Wigands; doch führt er erst in der letzten[6]) die Helligkeit als Sehweiten bestimmen-

---

[1] H. Stücklen, Diss. Göttingen 1919.

---

1) H. Dember u. M. Uibe, Ann. d. Phys. 62. S. 517. 1920.

2) H. Dember u. M. Uibe, Ann. d. Phys. 61. S. 353. 1920.

3) H. Dember u. M. Uibe, Ann. d. Phys. 63. S. 571. 1920.

4) Deutsche Seewarte, Untersuchungen über Sichtweite u. Helligkeit d. Schiffspositionslaternen. Hamburg 1894.

5) G. Haecker, Diss. Kiel 1905.

6) A. Wigand, Physik. Zeitschr. 23. S. 277. 1922.

den Faktor an, ohne allerdings Messungen vorgenommen zu haben. Auch eine Arbeit **Kählers** ist zu nennen.[1] Er bestimmt in Potsdam Helligkeiten und gibt auch dabei geschätzte Sehweiten an. Doch sind diese Schätzungen zu ungenau, als daß sich eine quantitative Beziehung zwischen $s_{\max}$ und $\sqrt{H}$ aufstellen ließe. Es besteht aber auch hier die Möglichkeit, daß beide Größen linear voneinander abhängen. Goldberg[2]) stellt fest, daß Sehweite und Helligkeit durch eine hyperbolische Funktion zusammenhängen. Nach einem Bericht Jeffreys[3]) hat Humphreys[4]) gefunden, daß die Gestalt des Himmelsgewölbes bedingt wird durch die Helligkeit der einzelnen Punkte des Himmels.

Die folgenden Versuche sind in Medien angestellt, die der atmosphärischen Luft in ihren optischen Eigenschaften verwandt sind. Ich habe nachzuweisen versucht, daß bei exakt meßbaren Sicht- und Sehweiten und Helligkeiten die für die Luft aufgestellte Beziehung auch für andere im Sinne der Rayleighschen Theorie trübe Medien gilt. Als solche sind in der folgenden Arbeit schwache Emulsionen von alkoholischer Mastixlösung in destilliertem Wasser verwendet.

### § 2. Nachweis der Gültigkeit des Rayleighschen Gesetzes für künstliche trübe Medien.

Zunächst war die Frage zu beantworten: Haben die hier gebrauchten kolloidalen Mastixemulsionen optische Eigenschaften, die denen der atmosphärischen Luft analog sind? Nach Rayleigh gilt für trübe Medien:

$$J = J_0 \cdot e^{-hx},$$

wobei $h = \frac{32\pi^3}{3n\lambda^4} \cdot (\mu - 1)^2$.

$J_0$ = Intensität des einfallenden Lichts,
$J$ = Intensität des durchgegangenen Lichts,
$\mu$ = Brechungsexponent des Mediums,
$\lambda$ = Wellenlänge des einfallenden Lichts,
$n$ = Anzahl der Teilchen pro cm³.

---

1) K. Kähler, Meteorol. Zeitschr. **39**. S. 132. 1922.
2) E. Goldberg, Der Aufbau d. photogr. Bildes. Halle (Saale) 1922.
3) H. Jeffreys, Meteorol. Mag. **56**. S. 173. 1921.
4) W. J. Humphreys, Physics of the Air. Philadelphia (Pennsylv.) 1920.

Für $\varepsilon = \frac{32\pi^3}{3n} \cdot (\mu - 1)^2$ ergibt sich $h = \varepsilon \cdot \lambda^{-4}$. $h$ wird als Extinktionskoeffizient bezeichnet. Dieser Zusammenhang zwischen dem Extinktionskoeffizienten und der Wellenlänge des einfallenden Lichts ist auch von anderen Forschern errechnet worden. In einer Veröffentlichung aus dem Jahre 1904 kommt Planck[1]) zur gleichen Formel für den Extinktionskoeffizienten. Sie wird auch abgeleitet von Schuster[2]), Langevin[3]), Vessot King[4]), u. a.[5]) Einstein[6]) findet bei der Betrachtung über die Opaleszenz der Stoffe in der Nähe der kritischen Zustände denselben Wert für $h$.

Zahlreiche experimentelle Prüfungen der Rayleighschen Theorie sind vorgenommen worden, z. B. von Abney und Festing[7]), Lampa[8]), Hurion[9]), Compan[10]), Bock[11]), Chéneveau und Audubert[12]) und Cabannes.[13]) Die genannten Autoren finden mit Hilfe von Polarisations- und Extinktionsmessungen in trüben Medien, daß die Rayleighsche Theorie bis zu einem gewissen Grade der Konzentration gilt, daß bei stärkeren Konzentrationen des trüben Mediums aber Abweichungen eintreten, die sich durch eine dann einsetzende reelle Absorption erklären lassen.

Im Anschluß an die Arbeit von Abney und Festing habe ich den Energieverlust, den das Licht beim Durchgang durch Mastixemulsionen erleidet, dadurch bestimmt, daß zunächst die Lichtintensität nach Durchgang durch die Schicht $x$ des Lösungsmittels, dann nach Durchgang durch dieselbe

---

[1]) M. Planck, Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. Halbbd. I. S. 740. 1904.

[2]) A. Schuster, Theor. Optik. Leipzig 1907.

[3]) P. Langevin, Bull. d. Séances d. l. Soc. Franc. d. Phys. 80. 1910.

[4]) L. Vessot King, Phil. Trans. Roy. Soc. London. 12. S. 375. 1913.

[5]) Ausführliche Literatur bei M. A. Schirmann, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. XVIII. S. 22. 1921.

[6]) A. Einstein, Ann. d. Phys. 33. S. 1275. 1910.

[7]) W. de W. Abney u. E. R. Festing, Proc. Roy. Soc. London. 40. S. 378. 1886.

[8]) A. Lampa, Ber. d. Wien. Akad. 100. IIa. S. 730. 1891.

[9]) A. Hurion, Compt. rend. 112. S. 1431. 1891.

[10]) P. Compan, Compt. rend. 128. S. 1226. 1899.

[11]) A. Bock, Wied. Ann. 68. S. 674. 1899.

[12]) Ch. Chéneveau u. R. Audubert, Compt. rend. 168. S. 553. 684, 766. 937. 1919.

[13]) J. Cabannes, Compt. rend. 168. S. 340. 1919.

Schicht $x$ des trüben Mediums gemessen wird. Zu diesem Zwecke werden Lösungsmittel und Emulsion nacheinander in eine feststehende Küvette mit planparallelen Seitenwänden gebracht, die ein durch zwei Blenden ($2\,r = 5{,}95$ mm) ausgeblendetes, annähernd paralleles Lichtbündel durchsetzt bei einer inneren Entfernung Glasplatte-Glasplatte von $x = 4{,}194$ cm. Als Lichtquelle dient eine 10 Volt- (100 Kerzen-) Osram-Gleichstromlampe mit enggewickelter Spirale. Ihre Helligkeit wird konstant erhalten. (Sorgfältige Kontrolle von Stromstärke und Spannung.) Ein lichtelektrisches Spektralphotometer[1]) mißt die Intensität des durchgegangenen Lichts. Dabei ist eine argongefüllte Rubidiumzelle hoher Empfindlichkeit und ein Wulfsches Einfadenelektrometer verwendet. An der Zelle liegt eine Beschleunigungsspannung von 15 Volt. Zellkapsel und Elektrometergehäuse sind dauernd geerdet. Um einer Erwärmung der Küvette durch die Lampe vorzubeugen, ist eine zweite Küvette, mit destilliertem Wasser gefüllt, als Wärmefilter vorgeschaltet. Die Intensitäten $J_0$ und $J$ sind gleich den reziproken Werten der Zeiten $t_0$ und $t$, die vergehen bis zur Aufladung des Elektrometers vom 5. bis 25. Teilstrich der Okularskala des mit dem Elektrometer verbundenen Fernrohrs.

Tab. I gibt eine Versuchsreihe wieder. Es bedeuten:

$J_0/J_{\text{beob.}} = t/t_0 =$ beobachteter Quotient der Intensitäten des Lichts beim Durchgang durch Lösungsmittel und Emulsion,

$J_0/J_{\text{ber.}} =$ nach der „Summendeltamethode“ berechneter Quotient der Lichtintensitäten,

$n_0, n =$ Anzahl der Beobachtungen von $t_0$ und $t$,

$h =$ der die Lösung charakterisierende Extinktionskoeffizient,

$\lambda =$ Wellenlänge des einfallenden Lichts in $\mu$.

Die angeführte Versuchsreihe und andere mit verschiedenen Konzentrationen der Lösung vorgenommene Versuche zeigen die Gültigkeit des **Rayleighschen** Gesetzes für schwache Emulsionen von Mastix und damit erneut die Berechtigung, die bei diesen Lösungen gewonnenen Versuchsresultate mit denen in der Atmosphäre zu vergleichen.

---

1) **H. Dember**, Ann. d. Phys. **49**. S. 605. 1916; **H. Dember** u. **M. Uibe**, Ann. d. Phys. **56**. S. 208. 1918.

Tabelle I.

Konzentration: $c = 3{,}00 \cdot 10^{-4} \frac{\text{g Mastix}}{\text{dm}^3 \text{ Wasser}}$.

| $t_0$ (sec) | $n_0$ | $t$ (sec) | $n$ | $\lambda^{-4}$ | $J_0/J_{\text{beob.}}$ | $J_0/J_{\text{ber.}}$ | $h$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 121,3 | 3 | 146,9 | 3 | 8,31 | 1,21 | 1,25 | 0,046 |
| 39,5 | 3 | 49,2 | 3 | 9,02 | 1,25 | 1,26 | 0,053 |
| 46,9 | 3 | 59,7 | 3 | 12,20 | 1,27 | 1,31 | 0,058 |
| 41,6 | 3 | 59,9 | 4 | 18,84 | 1,44 | 1,42 | 0,087 |
| 44,6 | 3 | 68,3 | 3 | 22,33 | 1,53 | 1,49 | 0,102 |
| 52,5 | 3 | 80,9 | 3 | 26,67 | 1,54 | 1,57 | 0,103 |
| 45,9 | 3 | 76,5 | 3 | 32,15 | 1,67 | 1,68 | 0,122 |
| 96,5 | 3 | 174,4 | 3 | 39,05 | 1,81 | 1,83 | 0,141 |

## § 3. Prüfung des in atmosphärischer Luft geltenden $\sqrt{H}$-Gesetzes für alkoholische Mastixemulsionen.

In den folgenden Versuchen ist vor allem Wert darauf gelegt, daß die Versuchsbedingungen den in der Atmosphäre gegebenen ähnlich sind, d. h. daß die verwendeten Emulsionen möglichst schwach getrübt sind, damit das Rayleighsche Gesetz gültig ist.

### 1. Prüfung des $\sqrt{H}$-Gesetzes durch Bestimmung der Sichtweiten.

Als Lichtquelle dient eine kleine 6 Volt-Osram-Gleichstromlampe, deren Helligkeit $H$ durch sorgfältige Kontrolle von Stromstärke und Spannung konstant erhalten wird. Die Lampe ist in einem Glastrog (48,0 cm : 26,5 cm : 37,0 cm) mittels eines Drehbanksupports senkrecht zur vorderen Trogwand beweglich. Um eine seitliche Verschiebung zu vermeiden, erfolgt die Einstellung der Verschiebungsrichtung mit Hilfe eines mit der Lampe fest verbundenen Fernrohrs und eines Diopters. Der maximale Abstand der Lampe $s_{\max}$ von der vorderen Trogwand wird durch ein an der Lampe befestigtes Pendel an einer Spiegelskala parallaxenfrei abgelesen. Als maximale Sichtweite ist die Entfernung bezeichnet, aus der die Lampe den sehr schwachen konstanten lichtelektrischen Effekt in der im vorigen Abschnitt genannten Zelle des lichtelektrischen Spektralphotometers $J = {}^1/_{200}$ hervorruft, d. h. die Aufladung des Elektrometers vom 5. bis 15. Teilstrich der Fernrohrokularskala erfolgte in 200 Sek. Dabei ist $s_{\max}$ extrapoliert worden aus 3—5 nahe bei der maximalen Sichtweite gelegenen Messungen. Gleichzeitig ergibt sich aus diesen Messungen der die Emulsion optisch scharf charakterisierende Extinktionskoeffizient $h$.

In den folgenden Tabellen bedeuten:

$H = 1/t$ = dem reziproken Wert der Zeiten der Elektrometeraufladung vom 5. bis 15. Teilstrich der Fernrohrokularskala in $\text{sec}^{-1}$,

$n$ = Anzahl der Messungen, aus denen das $H$ extrapoliert wurde,

$s_{\text{max beob.}}$ = beobachtete maximale Sichtweite in cm,

$s_{\text{max ber.}}$ = nach der gefundenen Gleichung der Geraden, die die Abhängigkeit von $s_{\text{max}}$ und $\sqrt{H}$ darstellt, berechnete maximale Sichtweite in cm,

$\lambda$ = Wellenlänge des durchgehenden Lichts in $\mu\mu$.

$c$ = Konzentration der kolloidalen Lösung in Gramm Mastix pro $\text{dm}^3$ Lösungsmittel,

$h$ = der die kolloidale Lösung charakterisierende Extinktionskoeffizient.

## Tabelle II.

$$\lambda = 490\ \mu\mu, \qquad c = 2{,}38 \cdot 10^{-4}\ \frac{\text{g Mastix}}{\text{dm}^3\ \text{Wasser}}, \qquad h = 0{,}0996.$$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $H \cdot 10^2$ . . . . | 0,156 | 0,141 | 0,105 | 0,071 | 0,058 | 0,033 |
| $n$ . . . . . . . | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| $\sqrt{H} \cdot 10^1$ . . . | 0,395 | 0,375 | 0,325 | 0,266 | 0,240 | 0,181 |
| $s_{\text{max beob.}}$ . . | 44,3 | 39,9 | 34,0 | 27,2 | 23,6 | 16,7 |
| $s_{\text{max ber.}}$ . . . . | 43,2 | 40,6 | 34,4 | 27,0 | 23,8 | 16,4 |

## Tabelle III.

$$\lambda = 490\ \mu\mu, \qquad c = 3{,}00 \cdot 10^{-4}\ \frac{\text{g Mastix}}{\text{dm}^3\ \text{Wasser}}, \qquad h = 0{,}1865.$$

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $H \cdot 10^2$ . . . . . . . | 0,120 | 0,084 | 0,058 | 0,044 | 0,025 |
| $n$ . . . . . . . . . . | 5 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| $\sqrt{H} \cdot 10^1$ . . . . . . | 0,346 | 0,290 | 0,241 | 0,211 | 0,158 |
| $s_{\text{max beob.}}$ . . . . . | 21,0 | 18,5 | 17,7 | 16,7 | 13,9 |
| $s_{\text{max ber.}}$ . . . . . . | 21,6 | 19,6 | 18,0 | 16,9 | 15,1 |

### Tabelle IV.

$\lambda = 490\ \mu\mu$, $c = 4{,}00 \cdot 10^{-4}\ \frac{\text{g Mastix}}{\text{dm}^3\ \text{Wasser}}$.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $H \cdot 10^2$ | 0,502 | 0,396 | 0,292 | 0,197 | 0,132 | 0,090 |
| $n$ | 6 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| $\sqrt{H} \cdot 10^1$ | 0,709 | 0,629 | 0,540 | 0,444 | 0,363 | 0,300 |
| $s_{\max}$ beob. | 31,3 | 29,7 | 27,6 | 24,9 | 22,2 | 19,6 |

### Tabelle V.

$\lambda = 546\ \mu\mu$, $c = 2{,}38 \cdot 10^{-4}\ \frac{\text{g Mastix}}{\text{dm}^3\ \text{Wasser}}$, $h = 0{,}0961$.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $H \cdot 10^2$ | 0,130 | 0,114 | 0,085 | 0,067 | 0,047 | 0,032 | 0,022 |
| $n$ | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| $\sqrt{H} \cdot 10^1$ | 0,360 | 0,337 | 0,291 | 0,259 | 0,217 | 0,178 | 0,149 |
| $s_{\max}$ beob. | 37,2 | 34,5 | 30,9 | 26,8 | 21,7 | 17,3 | 12,9 |
| $s_{\max}$ ber. | 37,6 | 35,0 | 30,0 | 26,4 | 21,7 | 17,4 | 14,2 |

### Tabelle VI.

$\lambda = 546\ \mu\mu$, $c = 3{,}00 \cdot 10^{-4}\ \frac{\text{g Mastix}}{\text{dm}^3\ \text{Wasser}}$, $h = 0{,}1351$.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $H \cdot 10^2$ | 0,265 | 0,186 | 0,166 | 0,132 | 0,102 | 0,063 |
| $n$ | 6 | 4 | 5 | 4 | 4 | 4 |
| $\sqrt{H} \cdot 10^1$ | 0,515 | 0,431 | 0,407 | 0,363 | 0,319 | 0,251 |
| $s_{\max}$ beob. | 29,4 | 26,9 | 25,9 | 24,2 | 22,3 | 18,7 |
| $s_{\max}$ ber. | 30,1 | 26,6 | 25,6 | 23,8 | 21,9 | 19,1 |

### Tabelle VII.

$\lambda = 546\ \mu\mu$, $c = 4{,}00 \cdot 10^{-4}\ \frac{\text{g Mastix}}{\text{dm}^3\ \text{Wasser}}$.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $H \cdot 10^2$ | 0,322 | 0,251 | 0,181 | 0,151 | 0,099 | 0,066 |
| $n$ | 4 | 6 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| $\sqrt{H} \cdot 10^1$ | 0,567 | 0,501 | 0,424 | 0,389 | 0,315 | 0,257 |
| $s_{\max}$ beob. | 24,6 | 23,2 | 21,3 | 20,2 | 17,6 | 15,1 |

Wie die graphische Darstellung der Tabellen IV und VII zeigt, hängen $\sqrt{H}$ und $s_{\max}$ nicht mehr linear voneinander ab. Für diese Konzentration gilt also das Rayleighsche Gesetz nicht mehr, sondern es tritt wohl eine reelle Absorption ein; aus diesem Grunde sind die Werte für den Extinktionskoeffizienten angegeben.

### 2. Prüfung des $\sqrt{H}$-Gesetzes durch Bestimmung der Sehweiten.

Als maximale Sehweite $s_{\max}$ ist die Entfernung definiert, in der eine weißlichgraue oder schwarze Scheibe ($r = 2{,}85$ cm) nicht mehr von dem umgebenden trüben Medium unterschieden werden kann, d. h. die Entfernung, in der sie bei Annäherung an den Beobachter erscheint, bei Entfernung von ihm verschwindet. Diese Entfernung wird mit Hilfe der Spiegelskala durch ein Pendel parallaxenfrei abgelesen. Die Scheibe ist am Träger der Glühlampe, mit deren Hilfe wie in den vorhergehenden Versuchen die Extinktionskoeffizienten $h$ bestimmt werden, befestigt und senkrecht zur vorderen Trogwand verschiebbar. Die Einstellung erfolgt durch den Beobachter. Um alle die Aufmerksamkeit des Beobachters störenden Einflüsse, z. B. Zuleitungsdrähte, Apparate, zu vermeiden und um außerdem den Ausgangspunkt für die Beobachtung für alle Versuche einheitlich festzulegen, erfolgt die Beobachtung durch ein Papprohr ($2r = 8$ cm, $l = 36$ cm, Abstand des Rohres von der Trogwand $= 11{,}5$ cm), dessen graublauer Farbton sich der Lösung in der Farbe angleicht. Die Helligkeit des mit Tageslicht homogen durchstrahlten Mediums wird wie in den vorhergehenden Versuchen lichtelektrisch in willkürlichem Maße festgelegt durch die Zeit, die zu einer bestimmten Elektrometeraufladung gebraucht wird. Die Extinktion läßt sich bestimmen durch Beobachtung der Intensitätsabnahme des Lichts der durch sorgfältiges Regulieren von Strom und Spannung auf konstanter Helligkeit erhaltenen Lampe in verschiedenen Entfernungen $s$. Um mit sehr schwachen Emulsionen arbeiten zu können, sind die Messungen V, VI, VII in einem Glastrog vorgenommen worden von 1 m Länge, 0,25 m Breite und 0,30 m Höhe.

Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen die Figg. 1 und 2. Über die Farbe der verwendeten Scheiben, die Konzentration $c$ der Emulsion und den Extinktionskoeffizienten $h$ für jede Versuchsreihe gibt die folgende Tabelle Aufschluß.

Wie die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse zeigt, ist die Abhängigkeit des $s_{\max}$ von $\sqrt{H}$ nicht linear für die Konzentrationen $c_{\mathrm{I}}$, $c_{\mathrm{II}}$, $c_{\mathrm{III}}$. Der Grund dafür ist wohl in

Tabelle VIII.

| Nr. des Versuchs | Farbe der Scheibe | $c$ $\left[\frac{\text{g Mastix}}{\text{dm}^3\text{ Wasser}}\right]$ | $h$ |
|---|---|---|---|
| I. | weiß | $6{,}4 \cdot 10^{-3}$ | — |
| II. | „ | $4{,}3 \cdot 10^{-3}$ | — |
| III. | „ | $2{,}9 \cdot 10^{-3}$ | — |
| IV. | „ | $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ | 0,154 |
| V. | schwarz | $1{,}9 \cdot 10^{-6}$ | 0,030 |
| VI. | „ | $2{,}4 \cdot 10^{-6}$ | 0,047 |
| VII. | weiß | $3{,}0 \cdot 10^{-6}$ | 0,057 |

eintretender reeller Absorption, in zu starker Verquellung oder in Koagulation der Teilchen und damit verbundenem zu großem Teilchenradius zu suchen.[1]) Die Konzentrationen $c_{IV}$ bis $c_{VII}$ ergeben lineare Abhängigkeit zwischen

$$s_{\max} \text{ und } \sqrt{H}.$$

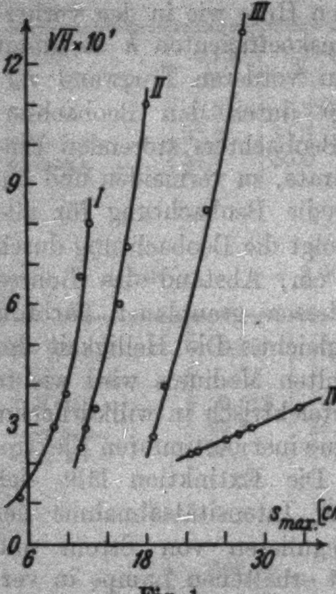


Fig. 1.

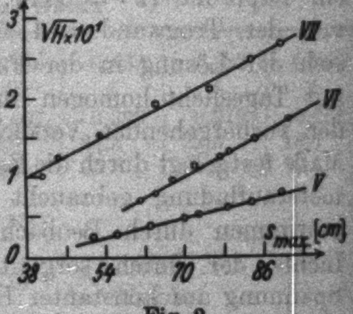


Fig. 2.

Die letzten 3 Kurven zeigen, daß es ohne Einfluß auf das Ergebnis ist, ob man zu den Sehweitenversuchen schwarze oder weiße Scheiben verwendet.

### Zusammenfassung.

Aus den vorliegenden Versuchsreihen ergeben sich die folgenden Resultate:

1. Kolloidale Lösungen von Mastix in destilliertem Wasser sind trübe Medien im Sinne der Rayleighschen Theorie.

---

1) Hierauf machte mich Hr. Prof. Dr. Lottermoser aufmerksam.

Die für die atmosphärische Luft festgestellten Gesetze über die Extinktion des Lichts gelten auch für diese Emulsionen.

2. Das von Dember und Uibe für die atmosphärische Luft angenommene Gesetz, das zwischen maximaler Sichtweite und Helligkeit die Beziehung aufstellt:

$$s_{\max} = c \cdot \sqrt{H},$$

gilt auch für andere trübe Medien, soweit sie den Rayleighschen Bedingungen genügen. Dieselbe Abhängigkeit besteht auch zwischen maximaler Sehweite und Helligkeit. Tritt eine reelle Absorption ein, oder sind zu große Teilchen vorhanden — also Zustände, welche die Rayleighsche Theorie ausschließt — dann gilt dieses Gesetz nicht mehr.

Die vorliegende Arbeit ist im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule zu Dresden entstanden. Auch an dieser Stelle möchte ich meinem verehrten Lehrer Hrn. Prof. Dr. Dember meinen verbindlichsten Dank aussprechen für das rege Interesse, das er meiner Arbeit jederzeit entgegengebracht hat, für die wertvollen Ratschläge bei der Ausführung der Versuche und für die Bereitstellung der dazu nötigen Mittel.

Dresden, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule, im Januar 1924.

(Eingegangen 25. Januar 1924.)

# 4. *Zur Kenntnis der Absorptionskantenserien der Phosphore;*

*von Ferdinand Schmidt.*

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg.)

In den Dauererregungsverteilungen der Phosphoreszenzbanden hat Hr. Lenard 1910[1]) eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten gefunden, die am auffälligsten dann in Erscheinung traten, als er die Wellenlängen der Stellen hellsten Nachleuchtens (*d*-Maxima) der Erregungsverteilungen durch Division mit der Wurzel aus der Dielektrizitätskonstante des Phosphors auf „absolute Wellenlängen" reduzierte. Es zeigte sich zunächst, daß die absoluten Wellenlängen unabhängig von der Zusammensetzung des Phosphors charakteristische Konstanten der einzelnen phosphoreszenzfähigen Metalle sind. Sodann war der Befund bemerkenswert, daß chemisch einander ähnliche Metalle, wie Zn und Cu, Pb und Ag nahezu die gleichen absoluten Dauererregungsverteilungen für analoge Banden besitzen. Diese von Hrn. Lenard an den Erdalkalischwefelphosphoren erschlossenen Gesetzmäßigkeiten konnten dann später durch Erweiterung der Beobachtungen auf die Sauerstoff- und Selenphosphore auch für diese gültig gefunden werden.[2]) Außerdem wurde in den spektralen Lagen der Dauererregungsstellen einer jeden Emissionsbande der Phosphore eine gewisse serienmäßige Anordnung aufgedeckt.[2]) Die Schwingungszahlen aufeinanderfolgender absoluter Dauererregungsstellen verhalten sich umgekehrt wie die Quadrate aufeinanderfolgender ganzer Zahlen, d. h. sie genügen der Beziehung $\nu = \frac{K}{n^2}$, wobei $\nu$ die Schwingungszahlen der absoluten Dauererregungsstellen, $K$ eine für jede absolute Erregungsverteilung charakteristische Konstante bedeuten und $n$

---

[1]) P. Lenard, Ann. d. Phys. **31.** S. 661. 1910.

[2]) F. Schmidt, Ann. d. Phys. **64.** S. 724ff. 1921.

aufeinanderfolgende ganze Zahlen durchläuft.[1]) Diese Eigenschaft ist nach den Lenardschen Anschauungen über den Leuchtmechanismus der Phosphore[2]) erklärbar, wenn man die Dauererregungsstellen als Kanten aufeinanderfolgender Absorptionsserien auffaßt, bei denen jedesmal das bei der Erregung des Phosphors lichtelektrisch abgetrennte Elektron in praktisch unendlich weite Entfernung vom phosphoreszenzfähigen Metallatom gebracht wird. Auf Grund dieser Auffassung werden wir im folgenden die absoluten Dauererregungsverteilungen mit *„Absorptionskantenserien"* bezeichnen, um so mehr, als Hr. Rupp kürzlich[3]) auch für den gesamten spektralen Verlauf der erregenden Absorption der Phosphoreszenzbanden die genannten Seriengesetze quantitativ bestätigen konnte.

Jede einzelne Bande eines phosphoreszenzfähigen Metalls besitzt eine für sie charakteristische Serie solcher Absorptionskanten, die verschiedenen Banden desselben Metalles also voneinander verschiedene Absorptionskantenserien.[4]) Vergleicht man die Absorptionskantenserien aller bis jetzt untersuchten Phosphoreszenzbanden miteinander, so erhält man das eigentümliche Ergebnis, daß außer den phosphoreszenzfähigen Metallen, die chemisch ähnlich sich verhalten, noch andere Metalle die gleichen Absorptionskantenserien aufweisen können und zwar für Banden, die auch sonst in ihren Eigenschaften einander entsprechen. Dies würde bedeuten, daß die Glieder der Absorptionskantenserien nicht für die phosphoreszenzfähigen Metalle, sondern für bestimmte Bandenarten aller Metalle charakteristische Konstanten wären.[5])

Da dieses Resultat, das aus meinen früheren Unter-

---

1) Bestätigungen der serienmäßigen Anordnung der Dauererregungsstellen der Phosphore sind zu finden bei: R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 65. S. 215. 1921; K. Gerard, Diss. Heidelberg. 1921. S. 74 und E. Rupp, Ann. d. Phys. 72. S. 106. 1923.

2) Über den Leuchtmechanismus der Phosphore vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 671ff. 1910 und „Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht I." Sitz.-Ber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss. Math.-Naturw. Klasse. Abt. A. 1917. 5. Abh. S. 8ff.

3) E. Rupp, Ann. d. Phys. 72. S. 81. 1923.

4) Vgl. hierzu P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 642. 1910 und F. Schmidt, Ebenda 64. S. 729. 1921.

5) F. Schmidt, Ann. d. Phys. 64. S. 729ff. 1921.

suchungen[1]) in auffallender Weise hervortrat, für die Kenntnis der Leuchtvorgänge in den Zentren der Phosphore von Wichtigkeit ist, erschien es mir notwendig, möglichst noch weitere Erfahrung unter anderen Versuchsbedingungen darüber zu sammeln. Das im vorliegenden weiter Mitgeteilte bestätigt die genannte Gesetzmäßigkeit und enthält außerdem noch einige neue Ergebnisse über die Eigenschaften der Dauererregungsverteilungen der untersuchten Phosphore.

### Die Untersuchungsmethode.

Bei der Feststellung der Gleichheit der Absorptionskantenserien analoger Banden der verschiedenen phosphoreszenzfähigen Metalle ist bisher in der folgenden Weise verfahren worden.[2]) Ein Phosphor, der eine Bande eines wirksamen Metalles für sich allein in guter Ausbildung zeigt, wird flächenhaft ausgebreitet. einem erregenden kontinuierlichen Spektrum einige Minuten lang ausgesetzt. Nach Fortnahme des erregenden Lichtes werden dann die in Erscheinung tretenden Stellen hellsten Nachleuchtens der Dauererregung auf der Phosphorschicht vermittelst einer Mikrometervorrichtung mit Zeiger in Wellenlängen des erregenden Spektrums ausgemessen. In der gleichen Weise wird mit einem anderen Phosphor verfahren, der die entsprechende Bande eines anderen Metalles besitzt. Ist dies geschehen, so werden die Dielektrizitätskonstanten der beiden Phosphore bestimmt[3]) und ihre Dauererregungsverteilungen durch Division mit der Wurzel aus der Dielektrizitätskonstante des Phosphors auf absolute Wellenlängen reduziert, worauf sich die Gleichheit der letzteren ergibt. Man sieht, daß bei diesem Untersuchungsverfahren vier möglichst genaue Messungen — zwei Messungen der Dauererregungsverteilungen und zwei Bestimmungen von Dielektrizitätskonstanten — erforderlich sind. Je nach der Genauigkeit dieser Messungen wird die Gleichheit der absoluten Wellenlängen mehr oder minder sicher nachgewiesen sein. Etwa doch vorhandene geringe Unterschiede in den spektralen Lagen der absoluten Dauererregungsstellen können deshalb leicht der Beobachtung entgehen.

---

[1]) F. Schmidt, Ann. d. Phys. **64**. S. 729ff, 1921.

[2]) P. Lenard, Ann. d. Phys. **31**. S. 643. 1910 und F. Schmidt, Ann. d. Phys. **63**. S. 275. 1920.

[3]) Über die Bestimmungsmethoden der Dielektrizitätskonstanten von Phosphoren vgl. B. Winawer, Diss. Heidelberg 1909 und F. Schmidt, Ann. d. Phys. **64**. S. 713. 1921.

Wenn es aber durch ein geeignetes Herstellungsverfahren gelänge, in ein und demselben Phosphor analoge Banden mehrerer phosphoreszenzfähiger Metalle gleichzeitig zum Erscheinen zu bringen (*Mischphosphor*), so hätte man den Vorteil, die Dauererregungsverteilungen dieser Banden an einem einzigen Präparat unter vollständig gleichen Bedingungen, wie bei gleicher Dielektrizitätskonstante, gleicher Temperatur und bei unveränderter Lage der Phosphorschicht im erregenden Spektrum ausmessen zu können. Die Gleichheit der Absorptionskantenserien analoger Banden käme bei einem solchen Mischphosphor in vollkommen identischen Lagen ihrer Dauererregungsstellen im erregenden Spektrum zum Ausdruck. Wenn man dabei, um die Verhältnisse nicht unnötig zu komplizieren, sich auf zwei wirksame Metalle in einem Präparat beschränkt und die beiden Metalle so wählt, daß die einander entsprechenden Banden verschiedene Farbe haben, so werden ihre Dauererregungsstellen, wenn sie identische Lagen im Spektrum haben, in einer Mischfarbe aufleuchten, liegen sie dagegen an verschiedenen Stellen des Spektrums, so wird man dies an der verschiedenartigen Färbung der einzelnen Erregungsstellen erkennen können. Will man weiter auch die Stellen hellsten Nachleuchtens getrennt für jede Bande vermessen, so müssen die beiden Banden so gewählt werden, daß sie außer der verschiedenen Farbe noch verschiedene Intensität und Abklingungsgeschwindigkeit bei der Beobachtungstemperatur besitzen. Dann wird unmittelbar nach einer spektralen Erregung zunächst die Erregungsverteilung der einen Bande sichtbar sein und ausgemessen werden können, nach längerer Abklingungszeit die Erregungsverteilung der anderen Bande, denn die Farbe der Erregungsverteilung wird sich in diesem Fall mit wachsender Abklingungszeit von der Farbe der einen Bande in die Farbe der anderen Bande umwandeln.

Auf Grund dieser Versuchsbedingungen wird natürlich die Auswahl unter den Banden, die bisher Gleichheit der absoluten Dauererregungsverteilungen gezeigt haben, äußerst beschränkt sein. Die Tabelle 1 gibt eine Übersicht über diese Banden.[1])

---

[1]) Die Banden sind der Tab. 5 der früheren Untersuchung (Ann. d. Phys. 64. S. 725. 1921) entnommen.

Tabelle 1.

| Nr. | Bande | Farbe der Bande | Größte Dauer ° C |
|---|---|---|---|
| 1. | CaSCu α | grün | + 17° |
| 2. | CaSPb β | blaugrün | zwischen 0° u. + 20° |
| 3. | CaSMn α | gelb | − 45° bis + 17° |
| 4. | CaSBi β | grün | + 300° |
| 5. | SrSCu α | gelbgrün | − 45° bis + 17° |
| 6. | SrSZn α | gelbgrün | etwa 17° |
| 7. | SrSPb β | blau | − 45° bis + 17° |
| 8. | SrSAg β | violett | − 45° bis + 17° |
| 9. | SrSMn α | grüngelb | + 17° |
| 10. | BaSCu α | rot | + 17° |
| 11. | BaSPb β | grün | − 45° |

Da die zu verwendenden Metalle in demselben Grundmaterial zum Leuchten gebracht werden müssen, kommen für die Untersuchung nur Kombinationen von zwei Banden in Frage, die entweder im CaS oder im SrS oder im BaS auftreten. Weiter scheiden für die Zwecke dieser Untersuchung, wie aus der dritten Spalte der Tabelle 1 ersichtlich ist, die Bandenkombinationen 1 und 2, 1 und 4, 2 und 4, 5 und 6, 5 und 9, 6 und 9 und 7 und 8 wegen gleicher oder nahezu gleicher Farbe der Emission aus. Da außerdem ein Zusammenfallen der Bereiche größter Intensität und Dauer oder stark voneinander verschiedene Temperaturlagen der beiden Banden (4 Spalte der Tab. 1)1)) den Farbwechsel innerhalb der Erregungsverteilung während der Abklingung unmöglich machen, sind auch die Kombinationen 2 und 3, 3 und 4, 5 und 7, 5 und 8, 6 und 7 und 7 und 9 nicht gut zu gebrauchen. Es bleiben also zur Verfügung die Kombinationen der Banden Cu α und Mn α im CaS, Zn α und Ag β im SrS, Ag β und Mn α im SrS und Cu α und Pb β im BaS.

Von den übrigbleibenden Bandenkombinationen erwiesen sich, wie besondere Präparationsversuche lehrten, die drei letzten als wenig geeignet, die zu erwartenden Erscheinungen klar zum Ausdruck zu bringen, da es bei ihnen bisher noch nicht gelang, das gleichzeitige und die Messungen äußerst störende Auftreten von Nebenbanden der betreffenden Metalle durch Veränderung der Herstellungsweise der Phosphore zu

---

1) Die Temperatureigenschaften der Banden sind zu finden bei P. Lenard und V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 425ff. 1904.

unterdrücken. Im Gegensatz hierzu zeigt sich Cu α und Mn α als besonders brauchbar für die Zwecke dieser Untersuchung. Bekannt ist die Einförmigkeit der Emission der CaSMn-Phosphore.[1]) Immer tritt in ihnen nur die gelbe α-Bande des Mn auf, die sich durch verhältnismäßig niedere Temperaturgrenzen ihres Leuchtens auszeichnet (vgl. Tab. 1, Nr. 3). Die grüne α-Bande des Cu im CaS dagegen hat nahe konstante Intensität ihres Leuchtens von — 180° bis + 200° C und ihre größte Dauer ungefähr bei Zimmertemperatur. Bei dieser Temperatur ist das Abklingen der α-Bande des Mn gemäß ihrer niederen Temperaturlage sehr rasch. Man erkennt, daß bei einer Kombination der beiden Banden alle Bedingungen für den Farbwechsel der Dauererregungsstellen während der Abklingung im wesentlichen erfüllt sind.

Die nachfolgende Arbeit beschränkt sich daher auf die Untersuchung der Erregungsverhältnisse der α-Banden des Kupfers und des Mangans im CaS.

## Die Gleichheit der Absorptionskantenserien von Mn α und Cu α.

### *Die Herstellung der Mischphosphore.*

Als Grundmaterial für die Präparation der Mischphosphore wurde mit Kupfer stark verunreinigtes Calciumsulfid genommen. Mit einem solchen Sulfid läßt sich erfahrungsgemäß unter Zugabe eines schmelzbaren Salzes leicht ein gut leuchtender CaSCu-Phosphor herstellen. Um sicher zu sein, daß das zu benutzende Schwefelcalcium nicht noch andere Metalle außer dem Kupfer enthielt, wurde zunächst 1 g davon mit 0,03 g $Na_2SO_4$ und 0,03 g $CaFl_2$ gemischt, im Hempelofen 15 Minuten lang bei heller Rotglut des Ofens (Gebläseheizung) geglüht und dann auf seine Bandenemission eingehend untersucht. Das Präparat zeigte während einer Erregung mit dem ultravioletten Lichte einer Quecksilberlampe zwei Banden, eine grüne bei 500 $\mu\mu$ und eine blauviolette bei 425 $\mu\mu$, die nach den Untersuchungen des Hrn. Lenard[2]) und des Frl. Gerard[3]) mit der α- und der β-Bande des Kupfers im Schwefelcalcium übereinstimmen. Auch in bezug auf ihre Temperatureigenschaften zeigten die beiden Banden das gleiche Verhalten, wie die erwähnten Kupferbanden. Die grüne Bande war im Nachleuchten vom — 50° bis + 180° C sichtbar und hatte ihre größte Dauer bei etwa 20° C, die blauviolette Bande trat im Nachleuchten erst bei + 100° C auf und hielt sich auf nahe konstanter Intensität bis über 300° C, wo sie dann plötzlich verschwand. Die absoluten Dauererregungsverteilungen der beiden fraglichen Banden, die nach den bekannten Methoden ermittelt wurden, stimmten ebenfalls mit denen der α- und der β-Bande des Kupfers überein, was in der Tab. 2 ersichtlich ist. Neu gefunden wurden langwellige absolute Dauererregungsstellen der beiden Banden, von denen weiter unten eingehend die Rede sein wird. Hier sei lediglich der Nachweis erbracht, daß das aus dem kupferhaltigen Schwefelcalcium hergestellte Präparat ein regelrechter Kupferphosphor war.

---

[1]) P. Lenard und V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 232. 1904.

[2]) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 659. 1910.

[3]) K. Gerard, Diss. Heidelberg 1921. S. 49.

Tabelle 2.

| Bande | Beobachtungstemperatur °C | Dielektrizitätskonstante des Phosphors bei der Beobachtungstemperat. | Absolute Dauererregungsstellen λ in μμ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Grüne Bande | 20° | 6,40 | 97 | 121 | 146 | 172 | |
| Cu α (Mittel) | — | — | 98 | 121 | 146 | — | nach F. Schmidt, Ann. d. Phys. 64. 1921. S. 725. Tab. 5. II. |
| Blauviolette Bande . . . | 230° | 6,84 | — | 114 | — | 157 | |
| Cu β (Mittel) | — | — | 92 | 113 | 137 | — | wie oben Tab. 5. IV. |

Die Herstellung der CuMn-Mischphosphore erfolgte in der Weise, daß jeweils 1 g kupferhaltiges Schwefelcalcium mit 0,03 g $Na_2SO_4$ und 0,03 g $CaFl_2$ als Zusätze zu einem Pulver zerrieben, mit einigen Tropfen Manganlösung versetzt und im Hempelofen bei stärkster Hitze (Ofen mit Gebläseheizung) etwa 20 Minuten lang geglüht wurde. Die zugesetzte Manganmenge wurde in weitesten Grenzen variiert (vgl. Tab. 3). Dies geschah zu dem Zwecke, diejenige Manganmenge zu finden, bei welcher die gelbe Mn α-Bande große Intensität und kurze Abklingungsdauer besitzt, was wir auf S. 365 für die Trennung ihrer Dauererregungsverteilung von derjenigen der grünen Cu α-Bande als günstig erachtet hatten. Für die grüne Cu α-

Bande war zu erwarten[1]), daß die im Schwefelcalcium enthaltene und für alle Mischphosphore konstante geringe Kupfermenge in der Hauptsache Zentren langer Dauer in geringer Zahl (schwache Leuchtintensität des Phosphors) ausbilden würde.

Tabelle 3.

| Nr. des Phosphors | Mn-Mengen g | Dielektrizitätskonstanten | Bandenschwerpunkte im Nachleuchten | | Bemerkungen über die Abklingungsdauer der Banden |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Cu α μμ | Mn α μμ | |
| 1. | 0,000005 | 5,90 | 496 | 605 | erst gelb, dann sehr schnell grün werdend |
| 2. | 0,00002 | 5,92 | 505 | 602 | |
| 3. | 0,0005 | 6,70 | 500 | 595 | |
| 4. | 0,0005 | 6,40 | 495 | 605 | |
| 5. | 0,0015 | 5,45 | 494 | 600 | erst gelb, dann lange grün |
| 6. | 0,005 | 6,30 | 505 | 602 | erst gelb, dann grün (schwach, aber lang dauernd) |
| 7. | 0,01 | 6,80 | — | 610 | rotgelb von kurzer Dauer |
| 8. | 0,015 | 5,60 | — | 620 | rotgelb von sehr kurzer Dauer |

### *Einige Eigenschaften der Mischphosphore.*

Die Tab. 3 gibt eine Übersicht über einige Eigenschaften der nach obigem Verfahren hergestellten Mischphosphore. In der ersten Spalte dieser Tabelle findet man die Nummer des untersuchten Phosphors; sie wird im folgenden unter Bezugnahme auf die Tab. 3 jeweils zur Bezeichnung des Phosphors genannt werden. Die zweite Spalte gibt die den Phosphoren zugesetzten Manganmengen auf das Gramm Sulfid an; die dritte enthält die Dielektrizitätskonstanten der Phosphore, die nach der von mir seinerzeit ausgearbeiteten Methode[2]) ermittelt wurden. Die vierte und fünfte Spalte enthält die spektralen Lagen der Cu α- und der Mn α-Bande. Sie wurden nach Erregung der Phosphore mit Quecksilberbogenlicht mittels eines lichtstarken geradsichtigen Spektroskopes ausgemessen. In der sechsten Spalte endlich ist vermerkt, wie jeder einzelne Mischphosphor sich während der Abklingung seines Leuchtens verhält. Die Angaben dieser letzten Spalte der Tabelle werden verständlich, wenn man zu ihrer Erklärung die von Hrn. **Lenard**[1]) schon oft untersuchte gegenseitige Beeinflussung der Banden verschiedener Metalle in demselben Phosphor heranzieht. Hr. **Lenard** hat zwei Arten solcher Beeinflussungen gefunden. Die erste Art bezieht sich auf die Dauer und besteht darin, daß bei gleichzeitig vorhandenen Banden jeweils die dauernde Bande die weniger dauernde schwächt. Die zweite Art der Beeinflussung besteht in einer gegenseitigen Beeinträchtigung der Banden verschiedener Metalle etwa in der Weise, daß bei der Präparation eines Phosphors das eine Metall das andere aus den Zentrenmolekülen verdrängt. Betrachten wir nun das Verhalten unserer Mischphosphore, so sehen wir, daß bei geringen Manganmengen wahrscheinlich die länger dauernde grüne Kupferbande durch ihr Licht tilgend auf die kürzer dauernde Manganbande wirkt und sie in ihrer Dauer beeinträchtigt (Phosphor Nr. 1—4). Wird die Manganmenge im Mischphosphor größer, so wird dadurch, daß das Mangan mehr und mehr Zentrenmoleküle für sich beansprucht, das Leuchten seiner Bande intensiver und etwas dauernder als vorher (Phosphor Nr. 5 und 6). Bei sehr großen Mengen aber hat das Mangan das Kupfer vollständig aus den Zentrenmolekülen verdrängt; die Phosphore Nr. 7 und 8 sind reine Manganphosphore, deren Leuchten wegen des großen Mangangehaltes — große Metallmengen bilden, wie schon erwähnt, kleine Zentren in der Überzahl aus — allerdings nur von sehr kurzer Dauer ist.

---

[1]) Nach **P. Lenard** und **W. Haußer**, Über das Abklingen der Phosphoreszenz. Sitz.-Ber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss. Math.-Naturw. Klasse. Abt. A. 1912. 12. Abh. S. 32 bilden geringe Metallmengen in den Phosphoren vorwiegend Zentren langer Dauer (große Zentren) aus, während viel Metall besonders Zentren kurzer Dauer (kleine Zentren) in großer Zahl entstehen läßt.

[2]) **F. Schmidt**, Ann. d. Phys. **64**. S. 714ff. 1921.

Die beiden letzten Phosphore weisen auch im Gegensatz zu den anderen eine rotgelbe Emission auf. Schon die Herren

---

1) **P. Lenard** und **V. Klatt**, Ann. d. Phys. 15. S. 657. 1904; **P. Lenard** und **W. Haußer**, Absolute Messung der Energieaufspeicherung bei Phosphoren. Sitz.-Ber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss. Math.-Naturw. Klasse. 1913. 19. Abh. S. 24 u. 25; **P. Lenard**, Lichtabsorption und Energieverhältnisse bei der Phosphoreszenz. Ebenda 1914. 13. Abh. S. 61 und 62; **P. Lenard**, Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht. III. Ebenda 1918. 8. Abh. S. 42, 43 und Fußnote 217; **K. Gerard**, Diss. Heidelberg 1921. S. 58.

Lenard und Klatt[1]) haben gefunden, daß die $\gamma$-Bande der CaSMn-Phosphore zwischen zwei Farbtönen schwankt, einem gelben und einem rotgelben. Sie deuten diesen Farbwechsel so, daß innerhalb der $\alpha$-Bande des Mangan eine Verschiebbarkeit des Bandenschwerpunktes vorliegt und nicht, wie man leicht annehmen könnte, daß die Bande aus zwei sehr benachbarten, verschiedenen Banden zusammengesetzt sei, da sowohl die gelbe wie die rotgelbe Probe dieselbe Dauererregungsverteilung besitzen. In der Tat hat die vorliegende Untersuchung den Befund der Herren Lenard und Klatt insofern bestätigt, als sowohl die gelbe Bande bei 600 $\mu\mu$, als auch die rotgelbe Bande bei 620 $\mu\mu$ dieselbe absolute Dauererregungsverteilung aufweisen (vgl. Tab. 5). Außerdem sei hier noch auf die Tatsache aufmerksam gemacht, die Hr. Hirsch[2]) gefunden hat, daß die rotgelbe Bande bei Anwesenheit großer Manganmengen im Phosphor in Erscheinung tritt (Phosphore Nr. 7 und 8 der Tab. 3).

Aus der Tab. 3 ist weiterhin zu ersehen, daß die spektralen Lagen der Bandenschwerpunkte der Kupfer- und der Manganbande von der Größe der Dielektrizitätskonstante des Phosphors völlig unabhängig sind.[3]) Wir finden z. B., daß der Bandenschwerpunkt der Cu $\alpha$-Bande bei Phosphoren mit Dielektrizitätskonstanten von 5,60—6,80 stets die gleiche Lage im Spektrum bei etwa 500 $\mu\mu$ beibehält. Nehmen wir noch Beobachtungen von Frl. Gerard[4]) an der Cu $\alpha$-Bande im Schwefelcalcium hinzu, so wird unser Ergebnis noch sicherer begründet.

---

[1]) P. Lenard und V. Klatt, Ann. d. Phys. **15.** S. 232. 1904.

[2]) J. Hirsch, Diss. Heidelberg 1912. S. 14.

[3]) Die Unabhängigkeit der Lagen der Phosphoreszenzbanden von der Dielektrizitätskonstante des Phosphormaterials ist bereits 1910 von Hrn. Lenard (Ann. d. Phys. **31.** 1910) gefunden worden. Ich habe es hier nochmals unternommen, diese Tatsache durch neue Versuchsergebnisse zu stützen, weil in einigen Originalarbeiten über Phosphoreszenz (W. E. Pauli, Ann. d. Phys. **34.** S. 775. 1911 und Sitz.-Ber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss. Math.-Naturw. Klasse 1911. 1. Abh. S. 17ff.) und in zusammenfassenden Berichten (P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie, Berlin, Springer, 1921. S. 113) die Ansicht vertreten wird, daß die spektralen Verschiebungen analoger Phosphoreszenzbanden desselben Metalles nach Rot beim Übergang von CaS zu SrS und BaS als Grundmaterial durch die verschiedenen Dielektrizitätskonstanten dieser Materialien verursacht sei.

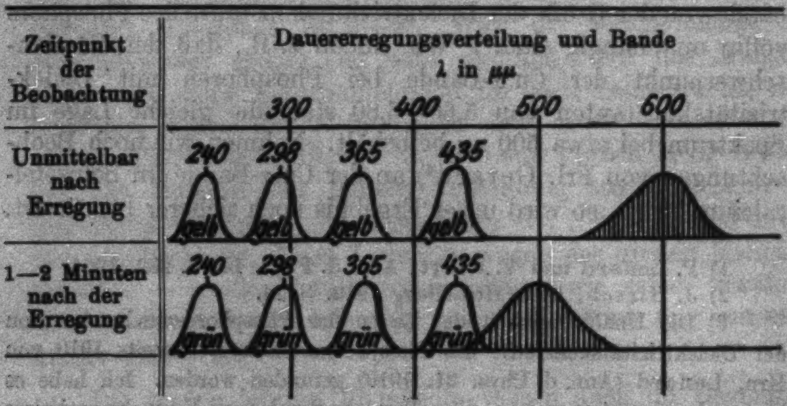
[4]) K. Gerard, Diss. Heidelberg 1921.

Frl. Gerard findet für die Lage eben dieser Bande bei Dielektrizitätskonstanten ihrer Phosphore von 7,77—8,89 Werte, die zwischen 500 und 517 $\mu\mu$ schwanken. Die Unabhängigkeit der Bandenlage von der Dielektrizitätskonstante des Phosphors ist deshalb so bemerkenswert, weil die Dauererregungsverteilungen der Phosphoreszenzbanden gerade das entgegengesetzte Verhalten zeigen. Bei ihnen findet man vollen Einfluß der Dielektrizitätskonstante des Phosphormaterials (vgl. hierzu das auf S. 374 Folgende) auf ihre Lage im Spektrum.

*Die Gleichheit der Dauererregungsverteilungen der Cu α- und der Mn α-Bande.*

Die Gleichheit der Dauererregungsverteilungen der beiden Banden war bei den Mischphosphoren Nr. 1—6 sichtbar; besonders auffällig und messend verfolgbar bei den Phosphoren Nr. 5 und 6, bei denen vier Dauererregungsstellen gut ausgebildet waren und den Farbwechsel von Gelb nach Grün deutlich zeigten. In der Tab. 4 ist eine Abbildung dieser

Tabelle 4.


Zeitpunkt der Beobachtung
Dauererregungsverteilung und Bande
λ in μμ
300
400
500
600
Unmittelbar nach Erregung
240
298
365
435
gelb
gelb
gelb
gelb
1—2 Minuten nach der Erregung
240
298
365
435
grün
grün
grün
grün

Erscheinung für den Phosphor Nr. 6 bei Zimmertemperatur gegeben. Die Beobachtungen wurden in der Weise ausgeführt, daß unmittelbar nach einer Erregung des Mischphosphors in verschiedenen Versuchen zunächst die Dauererregungsstellen der gelben Bande mehrmals ausgemessen wurden. Sobald dann im Verlaufe der Abklingung des Phosphors die Dauererregungsstellen deutlich grün geworden waren, was durchschnittlich in 1—2 Minuten nach einer Erregung eintrat, wurden sie derselben Ausmessung wie die gelben Stellen unterzogen. Es ergaben sich für beide Banden vollkommen gleiche spektrale Lagen der Stellen hellsten Nachleuchtens. Dieses Ergebnis zeigt, daß auch die in der vorliegenden Untersuchung angewandte Beobachtungsweise keinerlei Unterschiede in den Absorptionskantenserien der α-Banden des Mangans und des Kupfers erkennen läßt.

### Die Absorptionskantenserien der Cu- und Mn-Banden.

Über die Absorptionskantenserien dieser Banden wurden in der vorliegenden Untersuchung neue Erfahrungen gesammelt, die im folgenden kurz zusammengestellt seien.

Tabelle 5.

Cu α und Mn α.

| Nr. des Phosphors | Banden | Beob.-Temp. °C | Beobachtete Dauererregungsverteilg. $\lambda$ in $\mu\mu$ | | | | D.-K. bei der Beob.-Temp. | Absolute Dauererregungsverteil. $\lambda_0$ in $\mu\mu$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5. | Cu α, Mn α | 20° | **230** | **284** | **340** | **406** | 5,45 | **98** | **122** | **146** | 174 |
| 8. | Mn α | 20 | 230 | 285 | 352 | — | 5,60 | 97 | 120 | 149 | — |
| 1. | Cu α, Mn α | 20 | **240** | **295** | **360** | **428** | 5,90 | **99** | 121 | 148 | 176 |
| 2. | Cu α, Mn α | 20 | **236** | **295** | **355** | **423** | 5,92 | 97 | 121 | 146 | 174 |
| 6. | Cu α, Mn α | 20 | **240** | **298** | **365** | **435** | 6,30 | **96** | 119 | 145 | 173 |
| CaSCuNa | Cu α | 20 | **245** | 305 | 370 | 435 | 6,40 | 97 | 121 | 146 | 172 |
| 4. | Cu α, Mn α | 20 | **250** | **305** | **368** | — | 6,40 | **99** | 121 | 145 | — |
| 3. | Cu α, Mn α | 20 | 247 | **310** | **375** | 450 | 6,70 | 95 | 120 | 145 | 174 |
| 7. | Mn α | 20 | **260** | 315 | 380 | — | 6,80 | 100 | 121 | 146 | — |
| | | | | | | | im Mittel: | 98 | 121 | 146 | 174 |

Die Tab. 5 zeigt zunächst die bei den benutzten Phosphoren beobachteten Dauererregungsverteilungen der α-Banden des Kupfers und des Mangans, die Dielektrizitätskonstanten der Phosphore und die in bekannter Weise berechneten absoluten Dauererregungsverteilungen. Die Phosphore sind nach der Größe ihrer Dielektrizitätskonstante geordnet. Fettgedruckte Zahlen sind diejenigen Dauererregungsstellen, die sowohl für die α-Bande des Kupfers, als auch für die α-Bande des Mangans an derselben Stelle des erregenden Spektrums auftraten. Bei näherer Betrachtung der Tab. 5 sieht man deutlich, wie mit wachsender Dielektrizitätskonstante der Phosphore die beobachteten Dauererregungsverteilungen der beiden Banden sich zu längeren Wellen verschieben. Die Verschiebung erfolgt streng nach der Beziehung $\lambda_0 = \frac{\lambda}{\sqrt{D.-K.}}$; die absoluten Wellenlängen zeigen daher eine befriedigende Konstanz. Dies Ergebnis stellt eine neue und anschauliche Bestätigung des schon lange bekannten Gesetzes[1]) dar, daß „die spektralen Lagen der Stellen hellsten Nachleuchtens der Dauererregungsverteilung einer Phosphoreszenzbande mit großer Schärfe durch die Dielektrizitätskonstante des Phosphormaterials gegeben sind.“

Weiterhin zeigt die Tab. 5 das Auftreten einer neuen langwelligen absoluten Dauererregungsstelle bei 174 $\mu\mu$. Daß diese Dauererregungsstelle bei den bisher bekannten Schwefelphosphoren nicht beobachtet wurde und auch, wie man gleich sehen wird, nur in seltenen Fällen hätte beobachtet werden können, hat seinen Grund in folgendem. Die in der vorliegenden Untersuchung benutzten Phosphore weisen viel kleinere Dielektrizitätskonstanten auf, als die bisher untersuchten Schwefelphosphore. So haben die CaSCu und die CaSMn-Phosphore in der Regel Dielektrizitätskonstanten, die zwischen 8,08[2]) und 8,60[3]) schwanken, während sie hier von der Größenordnung 5,45—6,80 (vgl. Tab. 5) sind. Bei einem CaSCu-Phosphor mit einer Dielektrizitätskonstante 5,45 wird die absolute Dauererregungsstelle 174 $\mu\mu$ bei $174 \cdot \sqrt{5,45} = 406$ $\mu\mu$ beobachtet werden können (vgl. Tab. 5, Phosphor Nr. 5), bei Phosphoren mit der Dielektrizitätskonstante 6,70 befindet sie sich bei $174 \cdot \sqrt{6,70} = 450$ $\mu\mu$ (vgl. Tab. 5, Phosphor Nr. 3) und bei Phosphoren mit einer Dielektrizitätskonstante 8,60 würde sie auf Grund des erwähnten Verschiebungsgesetzes bei $174 \cdot \sqrt{8,60} = 510$ $\mu\mu$ liegen. Da wir aber gefunden haben (vgl. Tab. 3), daß die Dielektrizitätskonstante keinerlei Einfluß auf die spektrale Lage des Bandenschwerpunktes (Tab. 3 Cu $\alpha$ bei etwa 500 $\mu\mu$) hat, würde die Dauererregungsstelle 510 $\mu\mu$ innerhalb der Bande oder sogar schon über den Bandenschwerpunkt hinaus bei längeren Wellen liegen. Dies ist aber gemäß der Gültigkeit der Stokesschen Regel für die Phosphore[4]) unmöglich; Licht der genannten Dauererregungsstelle kann die Bande nicht mehr erregen. Die absolute Dauererregungsstelle 174 $\mu\mu$ kann daher bei CaSCu-Phosphoren mit Dielektrizitätskonstanten über 8 hinaus nicht mehr beobachtet werden. Bei den CaSMn-Phosphoren wäre wegen der Lage der $\alpha$-Bande bei 600 $\mu\mu$ (vgl. Tab. 3) die Beobachtung der absoluten Dauererregungsstelle 174 $\mu\mu$ bis zur Dielektrizitätskonstanten 10 des Phosphors vielleicht möglich.

---

[1]) P. Lenard, Ann. d. Phys. **31.** S. 661. 1910; F. Schmidt, Ann. d. Phys. **64.** S. 727. 1921.

[2]) B. Winawer, Diss. Heidelberg 1909. S. 37. Tab. III.

[3]) F. Schmidt, Ann. d. Phys. **64.** S. 722. 1921. Tab. 3.

[4]) P. Lenard, Ann. d. Phys. **31.** S. 675. 1910 und Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht I. Sitz.-Ber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss. Math.-Naturw. Klasse. Abt. A. 1917. 5. Abh. S. 13 und Fußnote 19.

Vergleicht man die in der Tab. 5 gefundenen mittleren absoluten Dauererregungsstellen mit denen, die bisher an CaSCu-Phosphoren höherer Dielektrizitätskonstante[1]) ermittelt worden sind (Tab. 6), so bemerkt man, daß allgemein Phosphore mit hoher Dielektrizitätskonstante besonders geeignet sind, um kurzwellige Glieder der Absorptionskantenserien zu finden — sie gelangen infolge Verschiebung der Stellen hellsten Nachleuchtens über die Grenze des erregenden ultravioletten Spektrums bei etwa 200 $\mu\mu$ (Mg-Wasserfunken) zur Beobachtung —, während Phosphore mit kleiner Dielektrizitätskonstante die langwelligen Glieder in Erscheinung treten lassen. Falls es also gelingt, willkürlich Phosphore mit großen oder kleinen Dielektrizitätskonstanten herzustellen, wäre die Möglichkeit gegeben, die bis jetzt bekannten Absorptionskantenserien durch neue kurzwellige und durch neue langwellige Glieder zu vervollständigen.

Tabelle 6.

| Bande | Dielektrizitätskonstante Mittel | Absolute Dauererregungsstellen | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cu $\alpha$ . . | 8,36 | 78 | 97 | 121 | (148) | — |
| Cu $\alpha$ . . | 6,09 | — | 98 | 121 | 146 | 174 |

Außer der genauen Ermittelung der Dauererregungsverteilung der Cu $\alpha$- und der Mn $\alpha$-Bande gaben die in dieser Untersuchung benutzten Phosphore noch Gelegenheit, einige Dauererregungsstellen der blauen Cu $\beta$- und der roten Cu $\gamma$-Bande zu beobachten. Die Tab. 7 und 8 zeigen die gefundenen Ergebnisse. Die Anordnung der einzelnen Beobachtungen in den beiden Tabellen ist die gleiche. wie in der Tab. 5. Da

---

[1]) K. Gerard, Diss. Heidelberg 1921. S. 72.

### Tabelle 7.

Cu $\beta$.

| Nr. des Phosphors | Beobachtungstemper. °C | Beobachtete Dauererregungsverteilung $\lambda$ in $\mu\mu$ | | | Diel.-K. bei d. Beobacht.-Temp. | Absolute Dauererregungsverteilung $\lambda_0$ in $\mu\mu$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5. | 230° | — | — | 400 | 5,93 | — | — | 164 |
| 1. | 230 | — | 340 | 406 | 6,38 | — | 135 | 161 |
| 6. | 230 | — | 352 | 410 | 6,78 | — | 135 | 157 |
| CaSCu | 230 | 300 | — | 411 | 6,84 | 114 | — | 157 |
| 4. | 230 | 300 | — | 420 | 6,88 | 114 | — | 160 |
| | | | | | im Mittel: | 114 | 135 | 160 |

sowohl die blaue $\beta$-Bande, als auch die rote $\gamma$-Bande am besten in der Hitze in Erscheinung traten, wurden ihre Dauererregungsverteilungen bei etwa 230° C ausgemessen, ungestört durch die Cu $\alpha$- und die Mn $\alpha$-Bande des Mischphosphors, die bei dieser Temperatur nicht mehr sichtbar sind. Zur Umrechnung der beobachteten Dauererregungsstellen auf absolute Wellenlängen wurden die der hohen Temperatur entsprechenden Dielektrizitätskonstanten der Phosphore benutzt, die aus den bei Zimmertemperatur gemessenen Werten mit Hilfe eines bereits früher[1] ermittelten Temperaturkoeffizienten von 0,0021 für 1° C errechnet worden waren. Auch für die $\beta$-Bande des Kupfers konnte eine neue langwellige absolute Dauererregungsstelle bei 160 $\mu\mu$ gefunden werden (Tab. 7). Über die Möglichkeit ihrer Beobachtung bei verschiedener Dielektrizitäts-

### Tabelle 8.

Cu $\gamma$.

| Nr. des Phosphors | Beobachtungstemper. °C | Beobachtete Dauererregungsverteilung $\lambda$ in $\mu\mu$ | | | | Diel.-K. bei d. Beobacht.-Temp. | Absolute Dauererregungsverteilung $\lambda_0$ in $\mu\mu$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5. | 230° | 245 | — | — | — | 5,93 | 101 | — | — | — |
| 4. | 230° | — | 311 | 363 | — | 6,88 | — | 119 | 138 | — |
| 3. | 230° | 258 | 320 | — | 418 | 7,18 | 96 | 119 | — | 156 |
| | | | | | | im Mittel: | 99 | 119 | 138 | 156 |

---

[1] F. Schmidt, Ann. d. Phys. 44. S. 335. 1914.

konstante des Phosphormaterials gelten die gleichen Gesichtspunkte, wie wir sie für die langwellige absolute Dauererregungsstelle der Cu α-Bande entwickelt haben.

### Die Absorptionskantenserien der Schwefelphosphore.

Bei der ersten Auffindung der Absorptionskantenserien wurden fünf verschiedene Arten derselben festgestellt und die Wellenlängen nebst den zugehörigen Schwingungszahlen angegeben.[1] Inzwischen ist für einige dieser Serientypen neues Beobachtungsmaterial gesammelt worden. So hat Frl. Gerard[2] die *α*-, *β*- und *γ*-Banden des Kupfers einer systematischen Untersuchung unterzogen und neue Glieder der zweiten, vierten und fünften Serienart gefunden; ebenso sind in der vorliegenden Untersuchung solche hinzugekommen. Es empfiehlt sich daher, die Glieder der einzelnen Absorptionskantenserien nochmals nach dem neuesten Stand der Kenntnis zusammenzustellen. Dies ist in der Tab. 9 geschehen. In der zweiten Spalte dieser Tabelle findet man auch diejenigen Banden der verschiedenen phosphoreszenzfähigen Metalle angegeben, bei denen die Absorptionskantenserien beobachtet worden sind. Man sieht, daß die verschiedenartigsten Metalle für ganze bestimmte Banden die gleichen Absorptionskantenserien aufweisen können. Wir werden daher in Zukunft diejenigen Banden der verschiedenen Metalle, welche die gleiche serienmäßige Anordnung ihrer absoluten Dauererregungsstellen besitzen, nach dem Vorgange Hrn. Lenards als „entsprechende (analoge)“ Banden bezeichnen. So sind z. B. in der Tab. 9

Tabelle 9.

**Absorptionskantenserien der Schwefelphosphore.**

| Nummer der Serie | Banden, bei denen die Serie beobachtet wurde | Wellenlängen in $\mu\mu$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I. | Bi α | 77 | 113 | 147 | — | — |
| II. | Cu α, Mn α, Zn α, Pb β, Ag β, Bi β | 78 | 98 | 121 | 146 | 174 |
| III. | Pb α, Ag α | 103 | 121 | 147 | — | — |
| IV. | Cu β | 78 | 94 | 113 | 136 | 160 |
| V. | Cu γ, Pb γ, Zn δ | 86 | 99 | 118 | 137 | 154 |

---

[1] F. Schmidt, Ann. d. Phys. **64**. S. 730. 1921. Tab. 7.

[2] K. Gerard, Diss. Heidelberg 1921.

Cu $\alpha$, Mn $\alpha$, Zn $\alpha$, Pb $\beta$, Ag $\beta$ und Bi $\beta$ einander entsprechende (analoge) Banden.[1] Die in der Tab. 9 angegebenen Glieder der Absorptionskantenserien gelten nur für Schwefelphosphore. Die Sauerstoffphosphore zeigen, wie aus früheren Untersuchungen hervorgeht[2]), wohl dieselben Typen von Absorptionskantenserien, jedoch sind die spektralen Lagen ihrer Glieder mehr oder minder viel gegenüber denen der Schwefelphosphore verschoben.

Tabelle 10.

| Schwingungszahl des Seriengliedes | $n$ | $n^2 \cdot \nu$ | $n$ | $n^2\nu$ | $n$ | $n^2\nu$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\nu$ sec$^{-1} \cdot 10^{15}$ | | $\cdot 10^{15}$ | | $\cdot 10^{15}$ | | $\cdot 10^{15}$ |
| 3,85 | 7 | 189 | 8 | 246 | 9 | 312 |
| 3.06 | 8 | 197 | 9 | 248 | 10 | 306 |
| 2,48 | 9 | 201 | 10 | 248 | 11 | 300 |
| 2,05 | 10 | 205 | 11 | 248 | 12 | 295 |
| 1,72 | 11 | 208 | 12 | 248 | 13 | 291 |

Die Glieder der Absorptionskantenserien wurden bisher von längeren zu kürzeren Wellen fortlaufend mit $d_1$, $d_2$, $d_3$ usw. bezeichnet. Bei einer solchen Bezeichnungsweise aber müßte jedesmal, wenn ein neues langwelliges Glied der Absorptionskantenserie gefunden wird, eine Umnummerierung der einzelnen $d$-Stellen erfolgen, was leicht zu Irrtümern Veranlassung geben könnte. Ich schlage daher vor, den einzelnen $d$-Stellen Indizes zu geben, die sie als Glieder einer Absorptionskantenserie charakterisieren. Um diese Indizes zu finden, gehen wir von der Serienformel $\nu = K \cdot \frac{1}{n^2}$ aus und suchen diejenige Folge der ganzen Zahlen ($n$), für die $n^2 \cdot \nu$ eine konstante Zahl ergibt. Ich führe die neue Bezeichnung der $d$-Stellen vorläufig nur für die Absorptionskantenserie II. Art durch, von der zurzeit fünf Glieder aus recht zahlreichen Beobachtungen bekannt sind. Aus der Tab. 10 ersieht man, daß für sie die Konstanz von $n^2 \cdot \nu$ für die Zahlenfolge 8, 9, 10, 11, 12 sehr gut gewahrt ist, während die unmittelbar vorhergehende und

---

1) Über das vollkommen analoge Verhalten dieser Banden in bezug auf die Zahl der Elektronen, welche die Phosphore bei maximaler Erregung pro Metallatom abgeben, vgl. E. Rupp, Ann. d. Phys. 78. S. 144. 1924.

2) F. Schmidt, Ann. d. Phys. 64. S. 725. 1921. Tab. 5.

die nachfolgende Reihe der ganzen Zahlen einen deutlich erkennbaren Gang in den $n^2\nu$ bewirken. Wir benennen daher die bis jetzt beobachteten Glieder der Absorptionskantenserie II. Art in der in Tab. 11 ersichtlichen Weise und fassen sie in die Formel zusammen:

$$\nu_{II} = 248 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (n = 8, 9, 10\ldots).$$

Die hier gefundenen hohen Quantenzahlen $n$, die nach unserer Auffassung die Normalbahnen der Absorptionselektronen (lichtelektrischen Elektronen) der *phosphoreszenzfähigen Metallatome in den Zentren* charakterisieren, lassen schließen, daß diese Bahnen weit außerhalb des Raumes verlaufen, welcher für gewöhnlich als der des Metallatoms bezeichnet wird. Dies Ergebnis bestätigt von neuem die Lenardsche durch viele Versuche gestützte Anschauung, daß „die Kraftfelder der Zentren, mit Hilfe deren sie die erregende Energie an sich nehmen (Kraftfelder der Resonanzelektronen oder licht-elektrischen Elektronen) weit über das Volumen eines Atoms hinausreichen“.[1])

Tabelle 11.

**Absorptionskantenserie II. Art.**

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Neue Benennung der Serienglieder (*d*-Stellen) | $d_8$ | $d_9$ | $d_{10}$ | $d_{11}$ | $d_{12}$ |
| Wellenlänge der Serienglieder . . . (*d*-Stellen) in μμ | 78 | 98 | 121 | 146 | 174 |
| Alte Benennung der *d*-Stellen . . . | $d_4$ | $d_3$ | $d_2$ | $d_1$ | — |

Zu der Formel $\nu_{II} = 248 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1}{n^2}$ ist noch zu bemerken, daß sie *nur* für diejenigen Absorptionskantenserien zweiter Art der Schwefelphosphore gilt, die aus den hauptsächlich *Zentren mittlerer Dauer* umfassenden Maxima des sichtbaren Nachleuchtens erschlossen worden sind, denn für Phosphore, die vorzugsweise Zentren langer Dauer (große Zentren) enthalten, verschieben sich die Absorptionskantenserien, wie

---

[1]) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 671. 1910; P. Lenard, Lichtabsorption und Energieverhältnisse bei der Phosphoreszenz. Sitz.-Ber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss. Math.-Naturw. Klasse. Abt. A. 1914. 13. Abh. S. 45.

Hr. **Lenard**[1]) zuerst an CaSBi-Phosphoren gefunden und Hr. **Rupp**[2]) allgemein für alle Phosphore nachgewiesen hat, nach kürzeren Wellen, und umgekehrt für Phosphore mit Zentren von kurzer Dauer (kleine Zentren) nach längeren Wellen. Die Zahl $K$ unserer allgemeinen Serienformel ist daher für jede Absorptionskantenserie in einer bis jetzt noch unbekannten Weise in geringerem Betrage von der Zentrengröße abhängig.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Hrn. Geheimrat **Lenard** für die Gewährung der Mittel des radiologischen Instituts zu dieser Untersuchung meinen Dank auszusprechen. Gleichfalls danke ich auch an dieser Stelle den Herren **H. Steyer** und **W. Zimmermann**, die mich bei der Ausführung der Versuche in eifrigster Weise unterstützt haben.

**Heidelberg**, Dezember 1923.

---

1) P. **Lenard**, Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht III. Sitz.-Ber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss. Math.-Naturw. Klasse. Abt. A. 1918. 8. Abh. S. 29.

2) E. **Rupp**, Ann. d. Phys. 72. S. 109. 1923.

(Eingegangen 18. Januar 1924.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Messbrücken u.
Galvanometer
für Laboratorium und Betrieb

SIEMENS & HALSKE A.G.
Wernerwerk
Siemensstadt bei Berlin

Seite
P. Lenard mit R. v. Dallwitz-Wegener u. E. Zachmann. Über Oberflächenspannungsmessungen, besonders nach der Abreißmethode, und über die Oberflächenspannung des Wassers . . 381
Erich Kretschmann. Grundlagen einer Theorie der Supraleitfähigkeit . . . . . . . . . . . . 405
L. S. Ornstein. Anisotropie der flüssigen Kristalle bezüglich ihrer Dielektrizitätskonstanten und ihrer elektrischen Leitfähigkeit. Beitrag zur Theorie der flüssigen Kristalle . . . . . . 445
Otto Halpern. Berichtigung der Notiz: „Über die Verwendung von ... Spiegeln in der Strahlungstheorie" . 456
A. Rubinowicz. Bemerkungen zur Arbeit von F. Kottler „Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen" . . . . . 459

---

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: München, Leopoldstraße 91.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1924. № 13.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 74.

---

# 1. *Über Oberflächenspannungsmessung, besonders nach der Abreißmethode, und über die Oberflächenspannung des Wassers;*

### *von P. Lenard*

### *mit R. v. Dallwitz-Wegener und E. Zachmann.*

## 1. Über die Methoden der Oberflächenspannungsmessung.

Die Zahl dieser Methoden ist sehr groß, entsprechend der großen Zahl der messend verfolgten Erscheinungen der Oberflächenspannung. Dabei sind die Ergebnisse der verschiedenen Methoden durchweg so weit übereinstimmend als es jeweils nach den Umständen erwartet werden kann. Dadurch erscheint die zugrunde gelegte Theorie der Oberflächenspannungserscheinungen insoweit gesichert. Sehr befriedigend ist aber der Zustand nicht; denn die Genauigkeit der allermeisten vorhandenen Methoden der Oberflächenspannungsmessung läßt sehr viel zu wünschen übrig. Es zeigt sich das am deutlichsten, wenn man eine Methode sucht, die geeignet wäre, den Zahlenwert der Oberflächenspannung einer gegebenen Flüssigkeit leicht und doch völlig einwandfrei auch nur bis auf 1 v. H. ausfindig zu machen. Man muß eingestehen, daß es an einer solchen Methode bisher überhaupt fehlt. Schon ein Blick in Tabellenwerke zeigt dies. Man sehe z. B. in Landolt und Börnsteins Tabellen (auch 5. Aufl. 1923) die Oberflächenspannung des Wassers nach Messungen verschiedener Beobachter. Wer erwartet, den Zahlenwert auch nur bei Zimmertemperatur und auch nur mit Übereinstimmung zweier Stellen hier fertig entnehmen zu können (nach leicht ausführbarer Umrechnung wegen Temperaturunterschiedenheiten), der findet sich sehr enttäuscht.[1]

---

[1] Die Werte schwanken zwischen 7,2 und 7,9 mg/mm bei 18° C, also um 10 v. H. Es ist dies noch ungefähr derselbe Stand, wie er vor 27 Jahren von G. Quincke dargestellt wurde („Kritik der Messungen der Kapillaritätskonstanten . . .", Wied. Ann. 61. S. 267. 1897).

Eingehendes Studium der einzelnen vorhandenen Meßmethoden, das mich schon seit 1887 beschäftigte und die ich fast alle praktisch erprobt habe, zeigte, daß keine derselben genügend frei von unangenehmen Schwierigkeiten, beziehlich Bedenken ist. Ich möchte in dieser Beziehung hier nur weniger allgemein Beachtetes hervorheben[1], um zu zeigen, warum ich es begrüßt habe, daß Hr. v. Dallwitz-Wegener gerade die in besonderer Ausführung hier eingehend zu behandelnde *Abreißmethode* oder Methode der *Adhäsionswage*, die ihn schon früher beschäftigt hatte[2], im Heidelberger Institut vervollkommnen wollte, die wir jetzt, Dank Hrn. Zachmanns Fortführung der Arbeit, zu voller Feinheit gebracht haben. Die Durchführung blieb dabei doch so einfach, bei aller auch durch anderweitige Methoden bisher nicht zu übertreffenden Genauigkeit, daß man zu schneller und möglichst sicherer Oberflächenspannungsmessung gar keinen Anlaß haben dürfte, ein anderes Verfahren vorzunehmen. Als günstigsten Abreißkörper erkannten wir dabei den schon von Proctor Hall und Hrn. v. Dallwitz-Wegener benützten geradlinigen Bügel, der allerdings noch wesentlicher Verfeinerung bedurfte, worüber unter 3 und 4 berichtet wird.[3] Da es bei dem zu beschreibenden Verfahren nur auf Messung von Längen ankommt, die wohlbegrenzt und nicht klein sind und von Gewichten, die mittels der **Hartmann** und **Braun**schen Federwage leicht ebenfalls genauer als auf 1 v. H. zu messen sind, ist von vornherein klar, daß man auch die Oberflächenspannungsmessung leicht mit eben dieser Genauigkeit erhalten wird, wenn Verwickelungen genügend ferngehalten und Korrektionen gehörig berücksichtig werden, was, wie gezeigt werden soll, beim geradlinigen Bügel — im Gegensatz zur Ring- oder gar Scheibenform des Abreißkörpers — vollkommen und leicht möglich ist.

---

[1] Eine Zusammenstellung und Besprechung der bekanntesten Oberflächenspannungsmeßmethoden findet man in Winkelmanns Handbuch I, 12. Aufl. 1908; eine neuere Zusammenstellung sei nach den Phys. Ber. 3. S. 1928. 1922 an unzugänglichem Orte erschienen. Natürlich kann aber nur tatsächliche Erprobung der Methoden zu zutreffender Abwägung ihrer Brauchbarkeit führen.

[2] Vgl. v. Dallwitz-Wegener, Über neue Wege zur Untersuchung von Schmiermitteln. (Verl. Oldenburg, München 1919) S. 27.

[3] Die früheren Ausführungsweisen der Abreißmethode benützen die nicht günstigen Scheiben oder Ringe und auch zum Teil unzureichende Berechnung (Wilhelmy, Pogg. Ann. 119. S. 186. 1863; Timberg, Wied. Ann. 30. S. 550. 1887; Weinberg, Zeitschr. f. Phys. Chem. 10. S. 39. 1892); sie ergaben um etwa 5 v. H. zu hohe Werte für die Oberflächenspannung des Wassers (a. a. O.). Diese Arbeiten und vor allem schon die von Hagen, Pogg. Ann. 77. S. 462. 1840, begründeten aber die Methode. Über den weiteren Ausbau durch Cantor und Proctor Hall vgl. 3. Eine neuere Veröffentlichung (Brinkmann und van Dam, Arch. Neerl. 8. S. 29. 1923), die medizinische Anwendung erstrebt, ist mangels Sachkunde ein Rückschritt; sie verwendet ein so feines Meßwerkzeug wie die jetzt erhältlichen Federwagen in gröblich gedachter Weise, so daß zwar Bequemlichkeit zur Geltung kommt, die Feinheit aber nutzlos gelassen wird.

Die vergleichweise Betrachtung der sonstigen, teils oft angewandten, teils auch weniger bekannten aber doch mit Sorgfalt durchdachten Methoden ergibt Folgendes:

Die *Steighöhenmethode* mißt überhaupt nicht die Oberflächenspannung $\alpha$, sondern ihre Verquickung mit dem meist sehr veränderlichen und schlecht kontrollierbaren Randwinkel $\omega$, $\alpha \cos \omega$. Wo nicht der seltene Fall gesichert vollkommener Benetzung ($\omega = 0$) vorliegt[1]), muß daher die Steighöhenmethode grundsätzlich verworfen werden. Was diese Methode unmittelbar anzugeben geeignet ist, ist eine (negative) Oberflächenspannung $\beta$, welche auf die an der Rohrwand liegende Grenzfläche fest-flüssig sich bezieht.[2]) Es ist dabei $\beta = \alpha \cos \omega$ solange $\beta < \alpha$. Ist $\beta > \alpha$, so versagt die Methode allerdings für $\beta$; sie gibt dann $\alpha$ an und zwar ohne weiteres richtig, denn man ist dann im besonderen Falle der vollkommenen Benetzung.

Die *Tropfengewichtsmethode* scheitert, auch wenn man alle Verfeinerungen der Berechnung zu Hilfe nimmt, nicht nur im allgemeinen ebenfalls am Randwinkel, sondern vor allem am nicht berechenbaren Einfluß der inneren Reibung auf das Gewicht des abfallenden Teiles. So gut diese Methode zur ersten Orientierung über die Größe von Oberflächenspannungen war und ist, so sicher muß sie ausscheiden, wenn man frei von Zweifeln in der Genauigkeit sein will.

Die Methode der *flachen Luftblasen* wäre grundsätzlich einwandfrei; Berechnungsschwierigkeiten sind überwindbar, wenn auch nicht in einfacher Weise. Jedoch ist die Messung des Abstandes Kuppe-Bauch, worauf es ankommt wenn der Randwinkel ausgeschaltet sein soll, sehr schwer mit der Genauigkeit auch nur von einigen vom Hundert durchzuführen allein schon deshalb, weil die Höhenlage des Bauches nicht scharf gekennzeichnet ist.

---

[1]) Die im zweiten Abschnitt zu erwähnenden Messungen von Hrn. **Steyer** betreffen einen solchen Fall nachgeprüfter vollkommener Benetzung.

[2]) Vgl. hierzu v. **Dallwitz-Wegener**, Zeitschr. „Petroleum". 17. S. 850. 1921, auch Zeitschr. f. techn. Phys. 1922, S. 25.

Die *Reflexionsmethode* von Eötvös ist der vorigen verwandt aber insofern besser, als sie scharfe Lichtreflexe eines Miniskus als Marken benutzt, deren senkrechter Abstand zu messen ist. Da jedoch dieser Abstand der Natur der Sache nach nur von der Größenordnung 1 mm ist und da er in 2. Potenz in die Oberflächenspannung eingeht, so muß er, will man die Oberflächenspannung auf 1 v. H. genau haben, auf etwa 0,005 mm genau, also mit stark vergrößerndem Mikroskop gemessen werden. Dies hat aber sehr große Schwierigkeiten, denn die beiden am Okularfaden einzustellenden Reflexe befinden sich nicht in derselben Vertikalebene und sie haben nicht genau homozentrisches Licht; auch darf nicht etwa mit Okularskala im Mikroskop gemessen werden, sondern nur durch kathetometrische Parallelverschiebung des Mikroskops, weil die Sehrichtungen parallel und horizontal sein müssen. Man kann dieser Umstände halber nur durch äußerste Steigerung günstiger Verhältnisse und durch Häufung von Meßreihen zur Genauigkeit von 1 v. H. gelangen, so daß diese übrigens grundsätzlich einwandfreie und in vielen Vorzügen — namentlich auch in der unmittelbaren Sicherung reiner Bedingungen — unübertreffliche Methode doch allgemeiner Anwendung nicht günstig ist.¹)

Dieselben Schwierigkeiten in Hinsicht der Genauigkeit bestehen, zum Teil noch vermehrt, auch bei anderen, hier deshalb nicht einzeln zu besprechenden Methoden, die die Messung kleiner, schlecht zugänglicher oder schlecht begrenzter Längen, wie auch von Krümmungsradien erfordern.

Ebenso sind auch die *auf Druckmessunng beruhenden Methoden* bisher noch nicht bis zu einer Genauigkeit von 1 v. H. ausgebildet worden.²)

---

1) Ich teile weiter unten den von Eötvös selbst und den von mir in öfter neu wiederholten Versuchen nach dieser Methode gemessenen Wert der Oberflächenspannung des Wassers mit (Tab. I; dort auch Zitat für ausführlichere Angaben. Kurz beschrieben findet sich die Methode in Wied. Ann. 27. S. 448. 1886).

2) Vgl. C. Forch, Ann. d. Phys. 17. S. 744. 1905. Der dort für Wasser von 18° gefundene Wert $\alpha = 7{,}78$ mg/mm erscheint auffallend

Es bleiben noch die *dynamischen Methoden* zu besprechen: Kapillarwellen, schwingende Tropfen, schwingende Strahlen. Alle drei Methoden sind bereits sehr eingehend und wiederholt benützt und bearbeitet worden; es hat sich gezeigt, daß Kapillarwellen und schwingende Tropfen große Schwierigkeiten im Punkte der Genauigkeit bieten, da die Messung bisher immer noch auf Stellen nicht sehr weit von der Erregung (schwingende Wand oder Stifte bei den Wellen, Abfallrohr bei den Tropfen) angewiesen war, wo aber die Flüssigkeitsbewegungen zu verwickelt sind um die maßgebenden hydrodynamischen Gleichungen genügend genau darauf anwenden zu können.[1]) Nur bei schwingenden Strahlen, die aus elliptischen Öffnungen entweichen, scheint es einwandfrei gelungen zu sein, gut berechenbare Verhältnisse zu verwirklichen, indem es möglich war, die Messung auf sehr kleine Amplituden einzurichten und also das der Ausflußöffnung benachbarte Strahlstück in nachweisbar genügender Länge auszuschalten. Hr. **Bohr** hat in dieser Weise die Oberflächenspannung des Wassers gemessen[2]), und eine Wiederholung der Messung in etwas abgeänderter Weise durch Hrn. **Stocker**[3]) ergab sehr nahe übereinstimmende Werte (vgl. Tab. I). Die Methode scheint in der Tat einwandfrei und auf 1 v. H. genau zu sein.[4]) Leicht und schnell und mit kleinen Flüssigkeitsmengen durch-

---

hoch, ohne daß hierfür eine Ursache klargestellt wäre. Es scheint, daß die in der Rechnung vorausgesetzte Scharfkantigkeit der Rohrmündung bei der ebenfalls vorausgesetzten Kleinheit nicht genügend zu verwirklichen war.

[1]) Eingehende Untersuchung der Tropfenschwingungen hatte mir dies für diese gezeigt (vgl. die in der 4. folgenden Note zitierten Arbeiten), und der Fall der Kapillarwellen liegt bisher ebenso ungünstig (vgl. N. **Bohr**, Phil. Trans A, 209. S. 316. 1909).

[2]) N. **Bohr**, Phil. Trans. A. 209. S. 313. 1909. Fortschritte in der Ausbildung der Methode waren auch schon von P. O. **Pedersen** gemacht worden. (Phil. Trans. A. 207. S. 341. 1907).

[3]) H. **Stocker**, Diss. Freiburg 1914.

[4]) Besonders bemerkenswert ist es, daß es auch gelang, aus der Amplitudenabnahme die Reibungskonstante der betreffenden Flüssigkeit richtig zu berechnen, so daß auch die von Hrn. **Bohr** eingeführte Berücksichtigung der Dämpfung geprüft ist. Bleiben noch Zweifel in der Einwandfreiheit der Methode, so könnten sie etwa die Frage betreffen, ob nicht ein unberücksichtigter verzögernder Einfluß der Luft auf die Geschwindigkeit der äußeren Schichten des Strahles merklich werde.

führbar ist sie allerdings nicht; doch hat sie die Vorzüge gänzlicher Unabhängigkeit vom Randwinkel und sehr frischer Oberfläche.[1]

### 2. Über die Oberflächenspannung des Wassers.

Berücksichtigt man nur die zuverlässigst erscheinenden Methoden, so hat man die in folgender Tabelle I verzeichneten Werte für Wasser, wozu auch bereits das Ergebnis der im nachfolgenden besonders zu erörternden, in der vorgeschlagenen Ausführung ebenfalls für tadellos zuverlässig zu erachtenden Bügelmethode gefügt ist.

Tabelle I.

Wasser.

| Meßweise | Beobachter | α bei 18° C[2] |
|---|---|---|
| Reflexionsmethode von Eötvös | Eötvös[3] | 7,37 mg/mm |
| | Lenard[4] | 7,36 „ |
| Schwingende Strahlen | Bohr (a. a. O.) | 7,37 „ |
| | Stocker (a. a. O.) | 7,39 „ |
| Bügel . . . . . . . . . | Zachmann (Tab. IV) | 7,44 „ |

Es ist durch die ersichtliche, allerdings nur bis 1 v. H. gehende Übereinstimmung der nach den drei gänzlich verschiedenen Methoden erhaltenen 5 Werte wohl gerechtfertigt, die Oberflächenspannung des Wassers bei 18° C bis auf 1 v. H. genau bekannt und rund gleich 7,4 mg/mm anzugeben. Weitergehende Genauigkeit ist, wie man sieht, durch gegenseitige

---

1) Die gleichen Vorzüge, gleichzeitig außerdem bei geringem Flüssigkeitsbedarf und einfacherer Durchführbarkeit besitzt auch die von mir ausgearbeitete Tropfenschwingungsmethode. (P. Lenard, Wied. Ann. 30. S. 209. 1887; wozu ich später einen handlichen Apparat, Sitz.-Ber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss. 1910, Abh. 18, und K. Ebeling eine Korrektionsformel angegeben hatte, Sitz.-Ber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss. 1915, Abh. 9). Doch ist die Methode durch die oben angegebenen Mängel in Genauigkeit und absoluter Durchführbarkeit beschränkt.

2) Als Temperaturkoeffizienten zur Umrechnung in kleinem Intervall in der Gegend von 18° habe ich im vorliegenden stets – 0,015 mg/mm ° C benutzt. Diese Angabe ist durch übereinstimmenden Befund verschiedener Beobachter nach mehreren Methoden weit besser gesichert als der Absolutwert der Oberflächenspannung.

3) Math. és természetl. értesitő 3, Heft 4.

4) Bisher nicht veröffentlicht.

Kontrolle verschiedener einwandfreier Methoden bisher trotz aller Bemühungen nicht verbürgt. Zugleich ist auch ersichtlich, daß die vorhandene Theorie der Oberflächenspannungserscheinungen bis zu eben dieser Genauigkeit vollständig ist.

Vergleicht man damit die Ergebnisse der bisher ausgiebigst angewandten Steighöhenmethode, so findet man gute Übereinstimmung bei Hrn. Volkmanns Wert, 7,42 bei 18° C, was zu schließen erlaubt, daß in seinen Röhren tatsächlich mindestens nahe vollkommene Benetzung vorlag. Andere Beobachter nach der Steighöhenmethode geben zum Teil wesentlich kleinere Werte an[1]), hatten also wohl von 0° wesentlich abweichende Randwinkel. Hr. Steyer findet in einer im Abschluß befindlichen Untersuchung[2]) ebenfalls mit der Steighöhenmethode unter Umständen, die auf gute Benetzung zu schließen erlauben, 7,40 mg/mm bei 18° C, was in genügender Übereinstimmung mit unserem Ergebnis nach der Bügelmethode ist.

Beachtet man, daß die Bügelmethode und die Steighöhenmethode wesentlich einfacher in der Durchführung sind als die Reflexions- oder die Strahlenmethode, so ist man veranlaßt, die größere Genauigkeit bei den ersteren zu suchen und die Abweichung nach unten in $\alpha$ bei den letzteren Methoden als zufälliges Ergebnis der Häufung unvermeidlicher Beobachtungsfehler anzusehen. Immerhin legt aber doch die in der Tab. I bei diesen Methoden ersichtliche gute Übereinstimmung je zweier Beobachter die Frage nach etwa noch nicht erkannten besonderen Ursachen der Abweichungen nahe.[3])

Zu bemerken ist, daß alle hier betrachteten Methoden

---

[1]) Z. B. Ramsay und Schields 7,23, Weinstein 7,28 mg/mm für 18°; vgl. Landolt und Börnsteins Tabellen.

[2]) Heidelberger Dissertation.

[3]) Daß die Reflexionsmethode im Gegensatz zu den übrigen Methoden gewöhnlich in Abwesenheit von Luft mißt, macht keinen merklichen Unterschied, wie ich früher gezeigt habe (Probleme Komplexer Moleküle, II, S. 24, Heidelberg 1914, auch Ann. d. Phys. 47. S. 476. 1915; Versuchsbeschreibung in den Sitz.-Ber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss. 1910, Abh. 18, S. 6ff.). Die Berechnung der in Tab. I angegebenen Werte, Zeile 1 und 2, erfolgte mit Berücksichtigung des Radius der Glaskugel, die das Wasser enthielt, nach der an der dort zitierten Stelle angegebenen Formel.

den konstanten Endwert der Oberflächenspannung messen.[1]) Daß der Anfangswert, in den ersten Tausendstel Sekunden nach Neubildung der Oberfläche, davon wesentlich verschieden sein kann (bei Wasser bis über 8 mg/mm) hat Hr. Hiss gezeigt[2]), und es ist dies von Hrn. Steyer in der erwähnten Untersuchung bestätigt und weiter verfolgt worden.

### 3. Theorie der Bügelmethode.

Die hier eingehend zu behandelnde Bügelmethode — eine besondere Form der Abreißmethode (Kapillarwage) — mißt unmittelbar die Kraft, welche eine Flüssigkeitsoberfläche an begrenzter Länge ausübt, unter Anwendung eines der exakten Auswertung am vorteilhaftesten zugänglichen Abreißkörpers, als welchen wir den geradlinigen Bügel erkannt haben. Die Verfeinerungen, welche wir gegenüber den bisherigen Durchführungsweisen der Abreißmethode angebracht haben, bestehen außer in der Herausbildung geeignet geformter Bügel auch in der Zuhilfenahme der Hartmann und Braunschen Federwage zur Kraftmessung und in Ableitung geeigneter Gleichungen zu einwandfreier Berechnung. Ohne die geeignete Bügelform und die zugehörigen Gleichungen, wie es von anderer Seite bereits versucht worden war[3]), ist man nicht in der Lage, die Feinheit der genannten Federwage für den vorliegenden Zweck voll auszunutzen.

Fig. 1 zeigt einen der Bügel in natürlicher Größe. Ein Drahtrahmen *ABCDE*, mittels des Hakens *H* an dem Arme der Federwage hängend, trägt zwischen *B* und *E* ausgespannt den „Meßdraht" *l*, an welchem die (schräg schraffierte) Flüssigkeitshaut aus der horizontalen Oberfläche $OO$ der in einem Schälchen befindlichen Flüssigkeit hochgezogen wird. Ist $P$ die von der Haut nach unten ausgeübte Kraft und $l$ die Länge des Meßdrahtes, so ist bekanntlich in roher Rechnung, geltend für unendlich dünnen Meßdraht, $P/2l$ die Oberflächenspannung der betreffenden Flüssigkeit.

---

[1]) Auch bei der Methode der schwingenden Strahlen ist dies der Fall. Tab. I, Zeile 3 gilt nach der benutzten Ausflußgeschwindigkeit und Strahllänge für etwa 0,07 Sek., Zeile 4 für 0,01 Sek. nach Bildung der Oberfläche (Stocker, a. a. O., S. 48); während die Konstanz der Oberflächenspannung nach dieser letzteren Zeit bereits nahe eingetreten ist.

[2]) R. Hiss, Dissert. Heidelberg, 26. Juli 1913. Hr. Stocker kommt (a. a. O.) zu ganz andersartiger Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Zeit, in dem er Ergebniss everschiedener — nach dem hier Auseinandergesetzten sehr verschieden zuverlässiger — Meßmethoden zusammenstellt, deren Fehler somit als Einflüsse der Zeit auf die Oberflächenspannung erscheinen müssen.

[3]) Vgl. Fußnote zur Abreißmethode in Abschnitt 1 und die drittfolgende Fußnote.

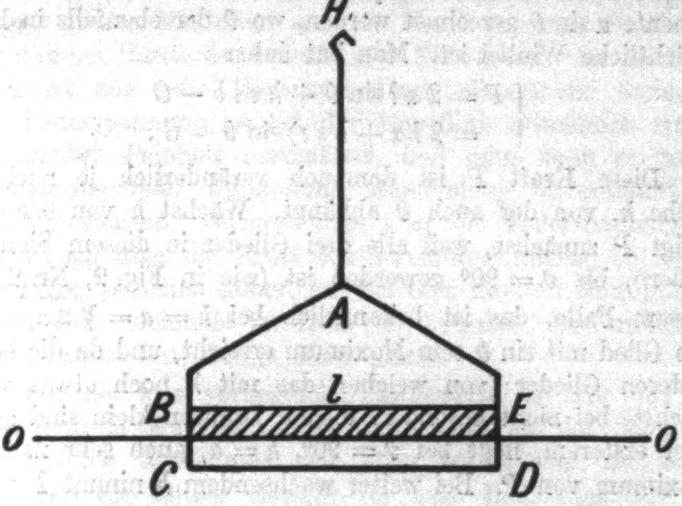


Fig. 1.

Für Meßdrähte der tatsächlich zu benützenden endlichen, wenn auch geringen Dicke $2r$ ist zu berücksichtigen, daß die am Draht gehobene Flüssigkeit außer durch die Spannung der Oberfläche auch noch durch ihre Schwere vom Flüssigkeitsinnern her auf den Draht wirkt. Letztere Schwerewirkung wird am einfachsten als Produkt aus hydrostatischem Druck $hs$ und Angriffsfläche $lb$ in Rechnung gebracht — vgl. Fig. 2 — mit Abzug des Flüssigkeitsgewichts $G$ des in der Figur schraffierten Raumteils unterhalb $b$, aus welchem die Flüssigkeit

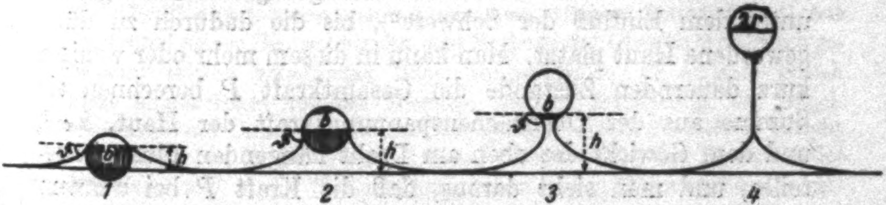


Fig. 2.

durch den Stoff des Meßdrahtes verdrängt ist, also $hs \cdot lb - G$, wobei $s$ das spezifische Gewicht der Flüssigkeit, $h$ und $b$ die aus der Figur zu ersehenden Längen sind. Außerdem muß die Kraft der Oberflächenspannung mit ihrer vertikalen Komponente $\alpha \sin \vartheta$ gerechnet werden, wo $\vartheta$ der ebenfalls in Fig. 2 ersichtliche Winkel ist. Man hat daher

$$(1) \qquad \begin{cases} P = 2\,\alpha\, l \sin \vartheta + h\, s\, l\, b - G \\ \quad = 2\, l (\alpha + h\, s\, r) \sin \vartheta - G\,. \end{cases}$$

Diese Kraft $P$ ist demnach veränderlich je nach der Höhe $h$, von der auch $\vartheta$ abhängt. Wächst $h$ von 0 aus, so steigt $P$ zunächst, weil alle drei Glieder in diesem Sinn sich ändern, bis $\vartheta = 90^0$ geworden ist (wie in Fig. 2, Nr. 2). In diesem Falle, das ist bekanntlich bei $h = a = \sqrt{2\,\alpha/s}$, hat das Glied mit $\sin \vartheta$ sein Maximum erreicht, und da die beiden anderen Glieder (von welchen das mit $h$ noch etwas weiter wächst) bei nicht besonders dicken Drähten klein sind gegenüber ersterem, liegt bei $\vartheta = 90^0$, $h = a$, auch sehr nahe das Maximum von $P$. Bei weiter wachsendem $h$ nimmt $P$ wieder ab, da dann $\vartheta$ über $90^0$ geht (Fig. 2, Nr. 3). Ist $\vartheta$ so groß geworden, daß die beiden Flüssigkeitsoberflächen zum Zusammentreffen kommen, so bildet sich der in Fig. 2, Nr. 4 dargestellte Zustand aus; die Flüssigkeitshaut ist teilweise eben begrenzt und sehr dünn geworden. In diesem Zustand verliert Gl. (1) ihre Gültigkeit, weil sie mit hydrostatischem Druck rechnete, während in dem jetzt eng begrenzten Flüssigkeitsraum gar nicht Ruhe herrscht, sondern langsames Abwärtsfließen der mit dem Draht hochgezogenen Flüssigkeit[1]) unter dem Einfluß der Schwere[2]), bis die dadurch zu dünn gewordene Haut platzt. Man kann in diesem mehr oder weniger kurz dauernden Zustande die Gesamtkraft $P$ berechnen als Summe aus der Oberflächenspannungskraft der Haut, $2\,\alpha\, l$, und dem Gewicht des oben am Draht hängenden Flüssigkeitsteiles, und man sieht daraus, daß die Kraft $P$ bei dünnem Draht jetzt wieder nahe ebenso groß werden kann wie beim früheren Maximum.

---

1) Das Fließen bringt durch die Reibungskräfte tangentiale Drucke hinzu, deren Abwesenheit bekanntlich Voraussetzung aller hydrostatischen Rechnungen ist.

2) Das Herabfließen findet meist an den seitlich die Haut begrenzenden Drähten statt, vgl. K. Schütt, Ann. d. Phys. 13. S. 722 ff. 1904.

Die Kraft $P$ erreicht somit bei zunehmendem Bügelhub $h$ 2 Maxima, die durch ein Minimum getrennt sind.[1] Während aber das erste Maximum mit beliebig langer Dauer eingestellt werden kann, da es einem Gleichgewichtszustande entspricht, ist das zweite Maximum nur von der begrenzten Haltbarkeit der dünnen Häute der betreffenden Flüssigkeit. An der Federwage ist das erste Maximum durch allmähliche Steigerung der Federspannung, wobei der Bügelhub allmählich wächst, mit großer Feinheit ausmeßbar, und man kann es bei erschütterungsfreier Aufstellung stundenlang unverändert eingestellt erhalten. Steigert man aber die Federspannung nur um 0,1 mg über die Kraft des Maximums hinaus, so schnellt der Bügel plötzlich höher, um bei dem zweiten Maximum für kurze Zeit nochmals zu Ruhe zu kommen, bis endlich die dabei entstandene dünne Haut platzt.

Für die hier vorliegenden Meßzwecke ist nur das erste Maximum zu benutzen; es ist aber wichtig auf das Statthaben des zweiten Maximums, wie eben beschrieben, zu achten, weil dies die nötige Gewähr für gute Benetzung des Meßdrahtes bietet. Es könnte nämlich sein, daß das Hochschnellen des Bügels bei Überschreitung einer gewissen Federspannung nicht Zeichen der Erreichung des ersten Maximums, sondern nur Folge des Versagens der Benetzung des Drahtes ist, die wir in der Rechnung als dauernd vollständig angenommen haben. Versagt die Benetzung auch nur an einer Stelle des Drahtes, so reißt die Flüssigkeitshaut schon vor Erreichung des ersten Maximums ab, wonach aber dann das zweite Maximum überhaupt nicht mehr eintreten könnte. Wir haben bei unsern Messungen, besonders auch bei dem in bezug auf Benetzung von Metallen immer zweifelhaften Wasser, das zweite Maximum fast immer sich einstellen sehen. Fehlt es, so wird die betreffende Messung verworfen. Die Benetzung des Drahtes wird übrigens auch durch die Perlenschnur kleiner Tröpfchen, die nach dem Platzen der Haut leicht beweglich am ganzen Meßdrahte sich verteilen, unmittelbar erkennbar.

---

[1] Dieser Verlauf ist bereits von **Proctor Hall** berechnet und experimentell festgestellt worden (Phil. Mag. 36. S. 385. 1893). Da dort die Berechnung nicht ganz durchgeführt worden ist, gehen wir hier weiter darauf ein, um die Exaktheit der Methode auch von der Seite der Theorie her vollständig klarzustellen und eine brauchbare Berechnungsformel für die Oberflächenspannung zu gewinnen. Schon **Proctor Hall** hat auf Grund seiner Beobachtungen eine Methode der Oberflächenspannungsmessung mittels geradliniger Bügel vorgeschlagen. Er empfahl jedoch nicht unmittelbare absolute Messung, sondern Ermittelung der Bügelkonstanten auf Umwegen. Der im vorliegenden erzielte Fortschritt besteht im wesentlichen in der genügend feinen Untersuchung des Einflusses der Bügelform und in der Sicherstellung der sonstigen Erfordernisse für einwandfreie und absolute Messung. Die von uns hinzugezogene Federwage kürzt außerdem die Zeitdauer je einer Messung wohl auf mehr als ein Zehntel ab. Die weiter oben bereits erwähnte Veröffentlichung von **R. Brinkmann** und **van Dam** empfiehlt zwar ebenfalls die Federwage, bleibt aber in der Durchführung erheblich hinter **Proctor Hall** zurück und kommt für wirkliche Ausnützung der erreichbaren Genauigkeit gar nicht in Betracht, da sie die Schwierigkeiten sachgemäßer Auswertung der Beobachtungen übersieht (vgl. die Note nach Gleichung 4 weiter unten).

Zur Berechnung des ersten Maximums hat man die Abhängigkeit des Winkels $\vartheta$ von $h$ in Gl. (1) einzusetzen, wie sie aus der Theorie der (unendlich großen) flachen Luftblasen bekannt ist, deren Formen in den Menisken der Fig. 2 sich wiederfinden, $\sin\vartheta = \sqrt{1-(1-h^2/a^2)^2}$. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß bei Veränderung von $h$ auch der Auftrieb der Rahmendrähte ($BCDE$, Fig. 1) sich ändert, was noch ein letztes Glied zu $P$ hinzuliefert. Man hat dann von dem so entstehenden Ausdruck,

$$2\,l\,(\alpha + r\,h\,s)\sqrt{1-(1-h^2/a^2)^2} - G + 2\,R^2\,\pi\,h\,s\,,$$

den Differentialquotienten nach $h$ zu nehmen, ihn gleich Null zu setzen¹) und die Gleichung nach $h$ zu lösen. Da aus der vorhergegangenen Überlegung bereits klar ist, daß das gesuchte $h$ nur wenig größer als $a$ sein kann, setzt man in dieser Rechnung nach geschehener Differentiation $h/a = 1 + x$, entwickelt alles nach Potenzen von $x$ und vernachlässigt alle höheren Potenzen von $x$ gegen niedere. Man erhält so für die dem ersten Maximum von $P$ entsprechende Höhe $h$

$$\frac{h}{a} = 1 + x = 1 + \frac{l\,r + R^2\,\pi}{2\,l\,(a + 2\,r)}$$

und damit nach Gl. (1) mit Vernachlässigung der ganz unmaßgeblichen zweiten und höheren Potenzen von $x$

---

1) Es ist für unsere Zwecke überflüssig, auch die Größe $G$ nach $h$ zu entwickeln und zu differenzieren, denn ihr Einfluß auf die Lage des Maximums ist nur äußerst gering.

$$(2) \qquad P_{\max} = 2l\alpha + 2lr\alpha s\left(1 + \frac{lr + R^2\pi}{2l(a + 2r)}\right) - \frac{1}{2}r^2\pi s l.$$

Die Messung von $P_{\max}$ erfolgt in zwei Wägungen, eine mit und eine ohne Flüssigkeitshaut am Meßdraht, bei gleicher Eintauchtiefe, so daß aus der Differenz der zwei Wägungsresultate, $P'' - P'$, der Auftrieb des untergetauchten Bügelteils ebenso herausfällt wie das Gewicht des Bügels und andere gemeinschaftliche Summanden.

Zu berücksichtigen sind dabei noch die Kräfte der Menisken an den Rahmendrähten, die wir ebenso dick oder dicker als den Meßdraht voraussetzen. Fig. 3 zeigt die Gestaltung dieser Menisken. Zur Berechnung von deren Kraftwirkung benützen wir den leicht nachweisbaren Satz, daß die von einem beliebig geformten Meniskus an einen vollkommen benetzten vertikalen Zylinder ausgeübte Vertikalkraft gleich ist der Oberflächenspannung $\alpha$ multipliziert mit der Länge der Vertikalprojektion der Grenzlinie des Meniskus am Zylinder.[1] Die Länge dieser Vertikalprojektion ist an beiden Bügelseiten zusammengenommen, unter Mitberücksichtigung des in der Berechnung von $P_{\max}$ nicht eingeschlossenen Stückes $z$ (vgl. Fig. 4), bei der Wägung $P''$

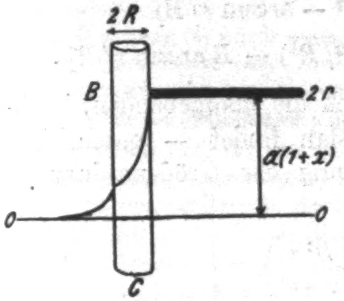


Fig. 3.

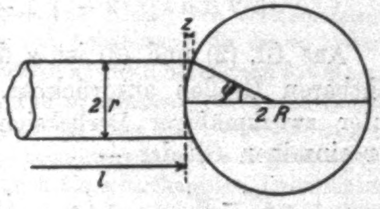


Fig. 4.

$$4z + 4R\pi - 4R\varphi = 4R\left(1 - \sqrt{1 - r^2/R^2}\right) + 4R\pi - 4R\arcsin r/R$$

und bei der Wägung $P'$ $4R\pi$. Es ist daher in $P'' - P'$ außer $P_{\max}$ enthalten die Differenz der Oberflächenkräfte dieser beiden Längen,

---

[1] Der Beweis des Satzes liegt darin, daß die Vertikalkomponente der Kraft von jedem unter dem Winkel $\gamma$ zur Horizontalen geneigten Längenelement $d\sigma$ des Miniskus $d\sigma \cdot \alpha \cdot \cos\gamma$ ist und daß $d\sigma \cos\gamma$ die Vertikalprojektion des Längenelementes ist.

$$4R\alpha\left(1-\sqrt{1-r^2/R^2}-\arcsin r/R\right),$$

und dazu kommt noch die hydrostatische Kraft der in den Winkeln bei $z$ unterhalb des Meßdrahtes hängenden Flüssigkeitsteile, nämlich[1])

$$\begin{aligned}&\{4zr-[2R^2\varphi-2r(R-z)]\}as\\&\quad=2Ras\left[r\left(2-\sqrt{1-r^2/R^2}\right)-R\arcsin r/R\right].\end{aligned}$$

Im ganzen ist also

$$(3)\quad\left\{\begin{aligned}P''-P'&=P_{\max}\\&+4R\alpha\left(1-\sqrt{1-r^2/R^2}-\arcsin r/R\right)\\&+2Ras\left[r\left(2-\sqrt{1-r^2/R^2}\right)-R\arcsin r/R\right].\end{aligned}\right.$$

Aus Gl. (2) und (3) ist $\alpha$ durch die maßgebenden, beobachtbaren Größen ausdrückbar. Man findet — geschrieben unter zweckmäßiger Berücksichtigung der Größenordnungen der einzelnen Glieder —

$$(4)\quad\left\{\begin{aligned}\alpha=\frac{P''-P'}{2l}&-ras\left(1+\frac{lr+R^2\pi}{2l(a+2r)}\right)\\&+\frac{r^2\pi s}{4}+\frac{2R\alpha}{l}\left(\arcsin\frac{r}{R}-1+\sqrt{1-\frac{r^2}{R^2}}\right)\\&-\frac{Ras}{l}\left[r\left(2-\sqrt{1-\frac{r^2}{R^2}}\right)-R\arcsin\frac{r}{R}\right].\end{aligned}\right.$$

Hierin ist rechts $\alpha$ noch in $a=\sqrt{2\alpha/s}$ enthalten, jedoch nur in Korrektionsgliedern, so daß angenäherte Kenntnis genügt, beziehlich das Verfahren stufenweiser Annäherung gut zum Ziele führt. Die Hauptgröße ist das erste Glied, das den Rohwert von $\alpha$ darstellt. Das Glied mit $ras$ gibt die hydrostatische Korrektion wegen der am Meßdraht gehobenen Flüssigkeit. Der neben 1 stehende Bruch in der Klammer dabei (vorher mit $x$ bezeichnet) ist eine Korrektion in dieser Korrektion, enthaltend den Einfluß des Auftriebs des Bügelrahmens auf die Hubhöhe von $P_{\max}$. Das Glied mit $r^2$ berücksichtigt die Flüssigkeitsverdrängung des Meßdrahtes, das mit $R\alpha$ die Meniskuswirkung am Bügeldraht, das mit $Ras$ endlich den hydrostatischen Einfluß der gehobenen Flüssigkeit in der Nähe der Bügeldrähte. Die meisten dieser Korrektionen sind

---

1) Die Korrektion $x$ ist hierbei zu vernachlässigen.

bei nicht allzu dicken Drähten klein; überwiegend ist stets die hydrostatische Korrektion $r a s$.1)

Verwendet man Meßdrahtdurchmesser von 0,1 mm oder darunter mit Bügeldrahtdurchmessern von etwa 0,5 mm, was aus verschiedenen Gründen sich empfiehlt, so kann man die Korrektionen einschränken und erhält aus Gl. (4) die bis auf Zehntel v. H. von $\alpha$ genügende Gleichung

$$\alpha = \frac{P'' - P'}{2l} - r\sqrt{2\alpha s} + \frac{r^2 \pi s}{4} + \frac{2r\alpha}{l}\,. \tag{5}$$

Dieselbe kann, wie Gl. (4), mit stufenweiser Annäherung benutzt werden, oder auch nach $\alpha$ gelöst, wobei man unter

---

1) Gleichung (4) würde auch für ringförmige Abreißkörper von kreisförmigem Querschnitt (aus Draht gebogene Ringe) bei vollkommener Benetzung anwendbar sein, jedoch nur mit Annäherung, die um so besser wäre, je größer der Halbmesser $\varrho$ des Ringes ist; man hätte dann $l = 2\varrho\pi$, $R = 0$ zu setzen und nur den reellen Teil zu nehmen. Für kleine Ringe wird die Gleichung unbrauchbar; es bietet für diese eine einigermaßen genaue Anwendung der Theorie überhaupt Schwierigkeiten. Die angenäherten Gleichungen für große, dünne Ringe, auch für scharfkantigen Querschnitt (zusammengebogene Bleche) und beliebigen Randwinkel, sind bereits von M. Cantor hergeleitet und in Versuchen benutzt worden (Wied. Ann. 47. S. 399. 1892). Ringförmige Abreißkörper haben aber nicht nur den bei kleinen Abmessungen besonders großen Nachteil schlechter Berechenbarkeit gegenüber den geradlinigen Bügeln, sondern sie sind auch sonst weniger geeignet für genaue Messung. Soll nämlich die Aufhängebefestigung des Ringes nicht noch besondere Verwickelung verursachen, so darf sie nicht in die Menisken des Ringes eingreifen; diese Bedingung (sowie auch die der Formbeständigkeit) ist aber nur bei genügend dicken Ringkörpern mit einiger Sicherheit erfüllbar, und solche machen die hydrostatische Korrektion verhältnismäßig hoch, so daß die Ringdicke und das spezifische Gewicht der Flüssigkeit stark mitbestimmend werden. Man ersieht aus letzteren Umständen auch, daß es nicht möglich ist, solche Abreißkörper mit einer bekannten Flüssigkeit zu eichen, wie es vorgeschlagen worden ist, so daß aus dem Abreißgewicht $P'' - P'$ die Oberflächenspannung $\alpha$ mittels einer Konstante des Abreißkörpers proportional berechnet werden könnte. Es ist dies nicht nur deshalb unmöglich, weil auch das spezifische Gewicht $s$ der Flüssigkeit mitbestimmend ist, sondern auch weil der Zusammenhang zwischen $\alpha$, $P'' - P'$ und $s$ überhaupt nicht einfach ist, wie es die Gl. (4) und (5) zeigen. Am ehesten wäre einfache Proportionaleichung für sehr dünndrahtige Abreißkörper angängig ($2r < 0{,}1$ mm), wenn eine Genauigkeit von etwa ± 2 v. H. genügt; aber auch hierfür wäre der geradlinige Bügel sehr im Vorteil gegenüber dem Ring, weil so dünndrahtige Ringe leicht nachteiligen Verbiegungen unterworfen sind, während der geradlinige Draht durch den Rahmen geschützt ist, dessen Dicke nicht stört.

Vernachlässigungen, die die soeben angegebene Genauigkeit nicht einschränken, erhält

$$(5') \qquad \alpha = \alpha' \frac{l}{l - 2r} - r\sqrt{2\alpha' s}\,\frac{l + 3r}{l} + r^2 s\left(1 + \frac{\pi}{4}\right),$$

oder auch

$$(5'') \quad \alpha = \alpha' - r\left(\sqrt{2\alpha' s} - \frac{2\alpha'}{l}\right) + r^2\left[\left(1 + \frac{\pi}{4}\right)s - \frac{3}{l}\sqrt{2\alpha' s}\right],$$

worin $\alpha' = (P'' - P')/2\,l$ der Rohwert von $\alpha$ ist.

Nicht berücksichtigt ist bisher nur der Einfluß der Rahmendrähte auf die Oberflächengestaltung an den Enden des Meßdrahtes. Dieser Einfluß muß darin bestehen, daß vermöge des Herumgreifens der Flüssigkeit um den benetzten Rahmendraht (vgl. Fig. 3) der Winkel $\vartheta$ (vgl. Fig. 2) an den Endteilen des Meßdrahtes ein wenig kleiner als 90° sein wird, während wir ihn in der Rechnung für die ganze Drahtlänge mit derjenigen, sehr nahe 90° liegenden Größe eingesetzt haben, die bei endlosem Meßdraht das erste Maximum von $P$ ergab. Man überzeugt sich durch Beobachtung der Flüssigkeitshaut unter dem Meßdraht im durchfallenden Licht, während $P_{\max}$ an der Wage eingestellt ist, mit Berücksichtigung des bekannten Strahlenganges in prismatisch geformten Körpern, daß in der Tat an den Enden des Meßdrahtes längs etwa 1 mm merklich $\vartheta < 90^0$, sonst längs des Drahtes nahe $\vartheta = 90^0$ ist. Der Einfluß auf die Messung muß in einer Verkleinerung von $P''$ und damit von $\alpha$ bestehen, die bei kleinen $l$ besonders hervortreten muß; er kann aber nur klein erwartet werden, da $\vartheta$ auch an den Enden ersichtlich nur wenig von 90° abweicht (vgl. Fig. 3) und $\sin\vartheta$ maßgebend ist (Gl. 1). In der Tat haben wir mittels der Gl. (4) und (5) verkleinerte Werte von $\alpha$ bei kleinen $l$ erst dann gefunden, als die Herstellung der Bügel soweit vervollkommnet war, daß die Meßgenauigkeit in die Zehntel v. H. von $\alpha$ vordringen konnte (vgl. 4).[1] Will man die Methode bis zu dieser Genauigkeit ausnutzen, so muß der Randeinfluß auf $\vartheta$ berücksichtigt werden. Ich habe dies durch Verknüpfung von Messungen mit zwei Drahtlängen, $l_1$ und $l_2$, bei gleichem $r$ und $R$, in folgender Weise getan: Es sei $p$ die Verminderung des jeweils durch $P''$ gemessenen Zuges der Oberflächenspannung am Meßdraht infolge der Verkleinerung von $\vartheta$ an seinen beiden Enden; $\alpha_1$ und $\alpha_2$ seien die beiden, nach den Messungen mit den Drahtlängen $l_1$ bzw. $l_2$ mittels Gl. (4) oder (5) berechneten Oberflächenspannungswerte, und $\alpha$ sei der gesuchte korrigierte Wert der Oberflächenspannung. Es ist dann [Gl. (4) oder (5)] $\alpha_1 = \alpha - p/2\,l_1$, $\alpha_2 = \alpha - p/2\,l_2$ [1]) und daraus

---

[1] Bei Meßdrahtlängen $l = 30$ mm war $\alpha$ nach Gl. 5 um 0,2 v. H. zu klein berechnet, bei $l = 10$ mm um 0,5 v. H. zu klein. (Näheres bei Tab. IV).

$$\alpha = \alpha_2 + (\alpha_2 - \alpha_1)\frac{l_1}{l_2 - l_1}\,. \tag{6}$$

### 4. Prüfung durch Versuche.

Wir haben die Gl. (4) und (5) an einer Reihe von Meßbügeln mit mehreren Flüssigkeiten geprüft.

Tab. II gibt von Hrn. v. Dallwitz-Wegener ausgeführte Messungen an Erdnußöl (bei 21° C; $s = 0{,}913$).

Tabelle II.

| $2\,r$ mm | $2\,R$ mm | $l$ mm | Stoff des Meßdrahtes | $P''-P'$ mg | $\alpha' = \frac{P''-P'}{2\,l}$ mg/mm | $\alpha$ mg/mm |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,03 | 0,21 | 8,5 | Konstantan | 56,7 | 3,34 | 3,31 |
| 0,03 | 0,20 | 50,9 | „ | 340 | 3,33 | 3,29 |
| 0,12 | 0,12 | 12,0 | Kupfer | 83 | 3,46 | 3,33 |
| 0,12 | 0,12 | 15,25 | „ | 105 | 3,44 | 3,31 |
| 0,15 | 0,15 | 15,0 | „ | 104,7 | 3,49 | 3,33 |
| 0,28 | 0,28 | 15,25 | Aluminium | 111,5 | 3,65 | 3,35 |
| 0,30 | 0,30 | 12,05 | „ | 88,6 | 3,68 | 3,36 |
| 0,30 | 0,30 | 12,0 | „ | 88,0 | 3,67 | 3,35 |
| 0,38 | 0,38 | 36,3 | Eisen | 273 | 3,78 | 3,35 |
| 0,45 | 0,45 | 28,2 | Kupfer | 215 | 3,81 | 3,29 |
| 0,45 | 0,45 | 57,0 | „ | 438 | 3,85 | 3,32 |
| 0,48 | 0,48 | 49,1 | Messing | 378 | 3,85 | 3,30 |

Die hierbei verwendeten Bügel waren noch etwas roh geformt, nämlich aus einem einzigen Drahtstück gebogen ($r = R$), unten offen, so daß nur *CBED* (Fig. 1) vorhanden war, und der vertikale Aufhängedraht $AH$ an den horizontalen Meßdraht $BE$ gelöstet[1]); nur für die beiden ersten Zeilen der Tab. II hatte der Bügel bereits die Form der Fig. 1, wobei aber der Meßdraht noch einfach über die Rahmendrähte gelötet war unter Vermeidung nach außen vorstehender Teile.

---

[1]) Vorausgesetzt ist, daß auch die kleinere benutzte Meßdrahtlänge, $l_1$, das Doppelte derjenigen Strecke übersteigt, längs welcher der Rahmendraht wesentlich beeinflußt (etwa $l_1 > 3$ mm). — $p$, aus den beiden obigen Gleichungen berechnet, ergibt sich sehr klein (0,93 mg in dem unter 4. behandelten Beispielsfalle), was wieder die Geringfügigkeit der hier betrachteten Korrektion anzeigt.

Man sieht aus dem Vergleich der beiden letzten Spalten, daß die Korrektionen der Gl. (4) den im Rohwert $\alpha'$ (vorletzte Spalte) enthaltenen starken Gang mit steigender Meßdrahtdicke $2r$ entfernt haben; die Werte von $\alpha$ zeigen sich unabhängig von den stark variierten Drahtdicken und Längen (drei erste Spalten), wie es bei Richtigkeit der Gl. (4) sein muß. Eine Beeinflussung des Winkels $\vartheta$ nächst den Rahmendrähten (kleineres $\alpha$ bei kleinerem $l$) ist bei der hier erreichten Genauigkeit nicht merkbar geworden (vgl. die beiden ersten Zeilen).[2]) Daß der Stoff der Bügel (Spalte 4) einflußlos sein werde, war bei der stets guten Benetzung bei dem Öl von vornherein zu erwarten.

Weiter zu untersuchen waren die kleinen Schwankungen von $\alpha$ in der letzten Spalte der Tab. II, welche keinen Zusammenhang mit $r$, $R$ oder $l$ zeigen, die aber doch nicht ganz der Messungungenauigkeit zugeschrieben werden können, da sie deren möglichen Einfluß zum Teil deutlich übersteigen. Es zeigte sich, daß sie an Unregelmäßigkeiten der Form der Bügel lagen. Dieselben Bügel, welche hier mit Erdnußöl besonders hohe Werte von $\alpha$ gaben, zeigten dies auch bei Knochenöl, und auch nach Fig. 1 verfertigte Bügel mit sehr dünnem Meßdraht und 0,5 mm dickem Rahmendraht zeigten Eigenheiten dieser Art, wenn auch in geringerem Maße. So erhielt ich mit einem bestimmten derartigen Bügel ($l = 30$ mm)

für Erdnußöl (17° C) $\alpha = 3{,}40$ und für Wasser (18° C) $\alpha = 7{,}49$, später wiederholt: 7,47, und mit einem anderen Bügel sehr nahe gleichen Aussehens (ebenfalls $l = 30$ mm) für Erdnußöl (17° C) $\alpha = 3{,}37$ und für Wasser (18° C) $\alpha = 7{,}40$, später wiederholt: 7,40. Der zweite Bügel gab also für beide Flüssigkeiten und wiederholt um etwa 1 v. H. kleinere Oberflächenspannungswerte als der erste, was nur an der Geometrie der Bügel liegen konnte, nämlich an besonderen, kleinen Abweichungen von der in den Gleichungen vorausgesetzten Form, vor allem an den Ansatzstellen $B$, $E$ des Meßdrahtes (Fig. 1). Bei diesen beiden Bügeln war der Meßdraht bereits verbessert befestigt, nämlich versenkt in den Rahmendraht eingelötet, indem letzterer vorher bis über die halbe Dicke angefeilt worden war. Es gelingt dabei freilich schwer, die nach Einlegung des Meßdrahtes bleibende Rinne so mit Lot auszufüllen, daß tadellos einander durchdringende Zylinderformen beider Drähte hervorgehen, wie es die Rechnung voraussetzt (und Fig. 3 und 4 darstellt). Immerhin ergaben verschiedene, so gut wie möglich hergestellte Bügel dieser Art schon deutlich verbesserte Übereinstimmungen, wie nachstehende, von Hrn. v. Dallwitz-Wegener durchgeführte Meßreihe mit Alkohol (23° C, $s = 0{,}806$) zeigt (Tab. III).

---

[1] Es ist dies eine von **Proctor Hall** empfohlene und von Hrn. v. **Dallwitz-Wegener**, a. a. O. schon benützte Form. Über die im oben Folgenden erprobten Bügel mit dünnem Meßdraht, wie in Tab. II und III benutzt, hat Hr. v. **Dallwitz** in vereinfachter, technischer Anwendung (Werte $\alpha'$) inzwischen auch bereits berichtet (Zeitschr. f. techn. Phys. 1922, S. 21).

[2] Die übrigen Zeilen der Tab. II kommen hierfür nicht in Betracht, da bei $r = R$ $\vartheta = 90°$ an den Rändern gesichert ist.

Tabelle III.

| $2r$ mm | $2R$ mm | $l$ mm | $\alpha'$ mg/mm | $\alpha$ mg/mm |
|---|---|---|---|---|
| 0,03 | 0,5 | 9,9 | 2,37 | 2,35 |
| 0,03 | 0,5 | 20,3 | 2,36 | 2,33 |
| 0,03 | 0,5 | 30,3 | 2,37 | 2,34 |
| 0,03 | 0,5 | 40,3 | 2,37 | 2,34 |
| 0,03 | 0,5 | 50,9 | 2,37 | 2,34 |
| 0,12 | 0,5 | 50,7 | 2,46 | 2,35 |
| 0,20 | 0,5 | 50,0 | 2,52 | 2,34 |

Für die Berechnung genügte hier Gl. (5). Man sieht wieder, daß der im Rohwert $\alpha'$ vorhandene Einfluß der Meßdrahtdicke im Endresultat $\alpha$ verschwunden ist, ebenso auch daß kein Einfluß der Drahtlänge $l$ sich zeigt.

Um die vorausgesetzte saubere zentrische Durchdringung von Meßdraht und Rahmendraht noch besser zu sichern, wurde schließlich der Meßdraht durch nadelfeine Bohrungen der Rahmendrähte gezogen und mit ganz wenig Lot von der Außenseite her in der dort etwas erweiterten Bohrung befestigt.

Solche Bügel gaben befriedigende Übereinstimmungen verschiedener Stücke, wie die weiter unten folgende Zusammenstellung von Messungen zeigt, die von Hrn. **Zachmann** durchgeführt worden sind (Tab. IV). Zu bemerken ist, daß kleine Unregelmäßigkeiten an der Außenseite der Rahmendrähte an den Befestigungsstellen des Meßdrahtes nicht stören, weil dort kein Flüssigkeitsrand ansitzt (vgl. Fig. 3); wohl aber kommt es sehr auf die Innenseite an, und eben dort erlaubt die Befestigung mittels Bohrung am sichersten und genauesten die Einhaltung der in der Rechnung vorausgesetzten Form. Der Meßdraht muß geradlinig und genügend gespannt sein; wird er unter dem Einfluß der Flüssigkeitshaut merklich durchgebogen, so erhält man zu kleine Werte für die Oberflächenspannung. Meßdrähte unter 0,03 mm Durchmesser haben sich deshalb als unzweckmäßig gezeigt.[1]) Die Rahmendrähte müssen von den Befestigungsstellen des Meßdrahtes an abwärts auf etwa $^1/_2$ cm Länge geradlinig und senkrecht zum Meßdraht gerichtet sein. Man kann die Formbrauchbarkeit eines Bügels

### Tabelle IV.

**Wasser nach der Bügelweise.**

| Meßdrahtbefestigung | $l$ mm | $\alpha$ [nach Gl. (5)] 18° C mg/mm | | |
|---|---|---|---|---|
| gebohrt | 9,801 | 7,393 | $7,397 = \alpha_1$ | Mittelwerte |
| „ | 9,303 | 7,401 | $(9,55 = l_1)$ | |
| „ | 29,892 | 7,420 | $7,428 = \alpha_2$ | |
| „ | 29,931 | 7,431 | $(29,81 = l_2)$ | |
| versenkt | 29,592 | 7,434 | | |

Nach Gl. (6) wird aus den Mittelwerten berechnet:

$$\alpha = 7,44_8 \text{ mg/mm.}$$

---

[1] Meßdrähte von 0,06 mm Durchmesser zeigten, genügend gespannt, auch bei $l = 30$ mm nur 0,05 mm Durchbiegung unter dem Einfluß einer Wasserhaut, mikroskopisch gemessen. Da hierbei, wie die Beobachtung in durchfallendem Licht zeigte, auch in der Mitte des Drahtes bei $P_{\max}$ $\vartheta = 90^0$ erreicht wurde, kann so geringe Durchbiegung keine merkliche Fälschung von $\alpha$ ergeben. Natürlich kommt es auch darauf an, genügend starre Rahmendrähte zu verwenden; hartes Messing von 0,5 mm Durchmesser zeigte keine mikroskopisch merklichen Verbiegungen in Richtung von $l$ unter dem Einfluß der Wasserhaut.

nach diesen Gesichtspunkten nicht zwar ganz sicher mit freiem Auge, wohl aber unter 10—20facher Mikroskopvergrößerung zutreffend beurteilen.

Tab. IV enthält die Ergebnisse von Hrn. Zachmanns besten Messungen mit Wasser. Es war dabei mikroskopische Ablesung der Federwage eingeführt unter Nacheichung der Wage mit Gewichten bei Berücksichtigung des Einflusses der Temperatur und der elastischen Nachwirkung auf die Wageablesungen, wodurch die Zehntelmilligramme und damit die dritte Dezimalstelle in $\alpha$ mit geringem wahrscheinlichen Fehler ermittelbar wurden. Es wurde außer den gebohrten Bügeln zum Vergleiche auch ein gut geformter Bügel mit versenktem Meßdraht benützt (letzte Zeile der Tab.). Man sieht, daß die Ergebnisse bei nahe gleichen Meßdrahtlängen hier nur um einzelne Zehntel v. H. voneinander abweichen.[1] Größer sind die Abweichungen, wenn man die größere Meßdrahtlänge mit der kleinen vergleicht, (untere und obere Zeilen der Tabelle) und sie sind in dem Sinne, welchen der in Gl. (5) nicht berücksichtigte Rahmeneinfluß auf den Winkel $\vartheta$ erwarten läßt (vgl. den Schluß des vorigen Abschnittes).[2] Es war daher hier die Anwendung der Gl. (6) angezeigt mit dem bei der Tab. IV angegebenen Ergebnis, welches somit unsere beste Kenntnis über die Größe der Spannung einer mit feuchter Luft im Gleichgewicht befindlichen Wasseroberfläche darstellt. Der Vergleich mit den Ergebnissen anderer Methoden ist bereits im 2. Abschnitt ausgeführt.

### 5. Bügelmeßweise.

Es sei schließlich der Verlauf einer Messung angegeben. Man verwendet nach dem Vorausgegangenem am zweckmäßigsten Bügel mit 3—5 cm Meßdrahtlänge, 0,03—0,1 mm Meßdrahtdicke und 0,5 oder 0,6 mm Rahmendrahtdicke.[1]) Der vorher in destilliertem Wasser abgekochte Bügel wird an einem mehrfachen[2]) Kokonfaden am Arm der Wage aufgehängt, so daß er in die zu messende Flüssigkeit tauchen kann, die darunter in einer Schale sich befindet, deren Durchmesser etwa 2 cm größer ist als die Meßdrahtlänge des Bügels. Die Schale muß auf einem Tischchen stehen, dessen Höhe mittels Zahnstange und Trieb leicht fein verstellbar ist. Die Unterlage des Ganzen muß fest und erschütterungsfrei sein.

---

[1] Bedeckung des Wassergefäßes während der Wägung, so daß Luftströmungen und Verdampfung verhindert werden, war ohne Einfluß.

[2] Dieselben Abweichungen ($\alpha$ um etwa $^1/_2$ v. H. kleiner bei $l = 10$ mm als bei $l = 30$ mm, bei $l = 20$ mm dagegen kaum deutlich unterschieden von $l = 30$ mm) hatten auch von mir ausgeführte Messungen mit gut geformten, versenkt gelöteten Bügeln ergeben. Die (graphisch, mit Fehlerausgleichung ausgeführte) Anwendung von Gl. (6) auf die Messungen liefert $\alpha = 7{,}47$ mg/mm bei 18° C. Wegen der sichereren Vollkommenheit der gebohrten Bügel ist der Endwert 7,44 der Zachmannschen Messungen (Tab. IV) für zutreffender zu halten.

Hebt man die Schale langsam, so daß die Flüssigkeitsoberfläche dem Meßdraht sich nähert, so muß dessen Spiegelbild in der Oberfläche dem Draht parallel erscheinen, bis bei weiterem Heben der Draht plötzlich seiner ganzen Länge nach auf einmal zur Berührung mit der Flüssigkeit kommt. Trifft dies nicht zu, so muß der Aufhängedraht des Bügels (*AH* in Fig. 1) entsprechend gebogen werden, was leicht von Hand aus genügend genau ausführbar ist. Am Spiegelbild eben ganz gut merkbare Abweichungen vom Horizontallaufen des Drahtes fälschen übrigens die Oberflächenspannungsmessung noch nicht um 1 v. H. Es wird nun die Arretierung der Wage gelöst und bei untergetauchtem Meßdraht die Schale fortdauernd langsam gesenkt, während gleichzeitig mit der anderen Hand der Meßhebel der Wage vorangeschoben wird, so daß der ständig beobachtete Nullzeiger der Wage auf seinem Striche stehen bleibt. Man kommt in dieser Weise langsam der Belastung $P''$ nahe, bei welcher plötzlich der Nullzeiger ein Stück nach oben rückt um dort solange zu verweilen, bis die am Bügel gebildete dünne Flüssigkeitshaut platzt. Letzteres ist das im Abschnitt über die Theorie erwähnte zweite Maximum der kapillaren Zugkraft, dessen Eintreten Gewähr für gute Benetzung des Meßdrahtes gibt. Genau zu messen ist nur das erste Maximum *P''*. Hat man es in der beschriebenen Weise zunächst angenähert ermittelt, so dreht man den Meßhebel der Wage nur um wenige Milligramm zurück und bewegt dann den Arm der Wage mit dem Bügel vorsichtig von Hand aus nach unten, um den Meßdraht von neuem an der Flüssigkeit haften zu machen und nun den Meßhebel und das Tischchen mit größter Vorsicht, zu Vermeidung von Erschütterungen und sehr langsam, übrigens wie vorher, unter Beobachtung des Nullzeigers zu betätigen, bis wieder der Ruck nach oben erfolgt. Die Wageablesung ergibt nun *P''* bereits auf 1 mg genau. Die Zehntel Milligramm ermittelt man durch Wiederholung des Verfahrens, wobei sowohl das Tischchen als der Wagehebel zuletzt nur mehr in sehr engen Grenzen verstellt werden.

---

[1]) Meßdrähte von nur 1 cm Länge würde man mit verwenden, um nach Gl. (6) die dritte Dezimale von $\alpha$ zu ermitteln (vgl. das Beispiel bei Tab. IV). Für sich allein würden so kurze Meßdrähte nur bei Mangel an Flüssigkeitsmenge zweckmäßig sein; die erreichbare Genauigkeit würde dann auf etwa 1 v. H. eingeschränkt sein (was nach Abschnitt 1 kein Nachteil gegenüber allen sonst vorhandenen Meßmitteln, selbst bei viel Flüssigkeitsvorrat ist), und es würde eine Korrektion von $^1/_2$ v. H. nach oben am Ergebnis anzubringen sein (vgl. die Erläuterungen zu Gl. (6) und zu Tab. IV).

[2]) Es darf durch die Belastung $P'' - P'$ keine etwa 0,2 mm überschreitende Dehnung eintreten.

Zur Ermittlung des Leergewichtes *P'* dreht man — bei außerhalb der Flüssigkeit befindlichem Meßdraht — den Wagehebel bei unveränderter Einstellung des Tischchens solange vorsichtig zurück, bis der Nullzeiger wieder an seinen Strich kommt und liest dann ab. Kleine Tröpfchen der Flüssigkeit, die vom letzten Reißen der Haut noch am Meßdraht hängen, kann man mittels eines Filtrierpapierstückchens vor der Leerwägung wegsaugen; doch wiegen dieselben bei den empfohlenen dünnen Meßdrähten meist unter 0,1 mg, so daß sie auch unberücksichtigt bleiben können. Einzelmessungen von *P''* sowohl als *P'* unterscheiden sich nur um wenige Zehntel Milligramm voneinander, falls die Temperatur der Flüssigkeit konstant bleibt.

Zur Messung der Länge *l* des Meßdrahtes ist ein kleiner Zeissscher Komparator sehr zweckmäßig. Für eine (mit den sonstigen Methoden überhaupt kaum gesichert erreichbare) Genauigkeit von 1 v. H. in der Oberflächenspannung ist übrigens nur die Kenntnis der Zehntel Millimeter in der mehrere Zentimeter betragenden Drahtlänge erforderlich, so daß bei geübtem Zehntelschätzen auch ein Millimetermaßstab auf spiegelndem Glas genügen würde, auf den man den Bügel legt. Der Durchmesser 2 *r* des Meßdrahtes, der nur zur Korrektion nötig ist, kann mit einem Schraubentaster oder Mikroskop leicht gemessen werden. Der Durchmesser des Bügeldrahtes $2R$ kommt bei den empfohlenen Bügelabmessungen, für die Gl. (5) genügt, überhaupt nicht in Betracht.

Heidelberg, Radiolog. Institut, Dezember 1923.

(Eingegangen 25. Januar 1924.)

*Zusatz bei der Korrektur:* Die Firma **Hartmann & Braun** in Frankfurt a. M. will nach Kenntnisnahme des Vorstehenden die hier angegebenen durchbohrten Bügel liefern. Es ist dadurch, in Verbindung mit der Federwage dieser Firma und den hier entwickelten Rechnungsformeln der einfachste und zugleich zuverlässigste Weg zu genauester, absoluter Oberflächenspannungsmessung leicht gangbar gemacht.

## 2. *Grundlagen einer Theorie der Supraleitfähigkeit;*
## *von Erich Kretschmann.*

**Inhalt: A. Einleitung. — B. Ausführung: I. Ableitung einer hinreichenden und notwendigen Bedingung für den Eintritt der Supraleitfähigkeit (§ 1—§ 10). 1. Die zugrunde liegenden Ausdrücke der metallischen Leitfähigkeit (§ 1). 2. Erste Ableitung: Die Bedingung reicht hin (§ 2—§ 5). 3. Zweite Ableitung: Die Bedingung ist hinreichend und notwendig (§ 6—§ 10). — II. Physikalische Deutung der gefundenen Bedingung. Anwendungen (§ 11—§ 19). 1. Wirkung des elektrischen Feldes. Einspringen von Leitungselektronen in geschlossene Quantenbahnen (§ 11—§ 13). 2. Wirkung des magnetischen Feldes und der Begrenzung des Leiters (§ 14—§ 15). 3. Eine andere Darstellung des elektrischen Widerstandes. Die Sprungtemperatur (§ 16—§ 18). 4. Die Erniedrigung der Sprungtemperatur durch magnetische Felder und durch erhöhte Stromdichte (§ 19). — C. Schluß.**

*Einleitung*: Nach den bekannten Beobachtungen von Kamerlingh Onnes[1]) nimmt die elektrische Leitfähigkeit verschiedener Metalle[2]), wenn man diese hinreichend weit abkühlt, plötzlich bei bestimmten, wenige Grad über dem absoluten Nullpunkte liegenden Temperaturen einen ungeheuren, mit gewöhnlichen Mitteln nicht mehr meßbaren[3]) Wert an, die Metalle werden „supraleitend“.

Es gibt eine Reihe von meist nicht näher ausgeführten

---

[1]) H. Kamerlingh Onnes: Communications from the Physikal Laboratory of the University of Leiden. Nr. 119 (1911) ff. (im folgenden einfach als „Comm. Nr. ...“ angeführt.). Vgl. die zusammenfassende Darstellung von C. A. Crommelin, Phys. Zeitschr. 21. S. 274 ff. 1920, wo auch Literatur angegeben ist.

[2]) Quecksilber, Sprungtemperatur: 4,2°, Blei (~ 7,2°), Zinn (3,78°), Thallium (2,32°). Zinnamalgam ist noch bei 4,29° supraleitend. Auch wurde Hg noch bei starker Verunreinigung mit Au u. Cd supraleitend, obwohl bisher weder bei Au noch bei Cd Supraleitfähigkeit gefunden werden konnte.

[3]) Als obere Grenze gibt Kamerlingh Onnes z. B. für einen geschlossenen Bleidraht 0,3 bis $0,2 \cdot 10^{-10}$ des Widerstands bei gewöhnlicher Temperatur an Relaxationsdauer größer als 4 Tage. S. Comm. Nr. 140c.

Versuchen, diese merkwürdige Erscheinung theoretisch zu deuten. Sie zerfallen in zwei Gruppen.

Die der ersten[1] halten an der altbewährten Vorstellung freier, im Innern der Metalle ungeordnet bewegter Leitungselektronen fest. Ihre Erklärungen der Supraleitfähigkeit laufen darauf hinaus, daß die „freie Weglänge“ der Elektronen aus irgendwelchen Gründen bei abnehmender Temperatur außerordentlich wächst und mit ihr die Leitfähigkeit.

Die Versuche der andern Gruppe[2] nehmen dagegen wenigstens für den Zustand der Supraleitfähigkeit das Vorhandensein bestimmter Bahnen (bzw. Bewegungsformen) an, in denen sich die Elektronen widerstandsfrei bewegen können und die erst nach Überschreitung der Sprungtemperatur durch Wärmebewegungen der Körpermoleküle zerstört werden.

Gegen jede der beiden Erklärungsarten liegen so schwerwiegende und den Kernpunkt treffende Gründe vor[3], daß jede ihren Rest von Wahrscheinlichkeit nur dank der vermeintlich noch größeren Unwahrscheinlichkeit der andern bewahren konnte. So scheint gegenwärtig die Wage des fachmännischen Urteils sich auf die Seite der letztgenannten Ordnungstheorien hauptsächlich deshalb zu neigen, weil die andere ältere und gründlicher durchforschte Darstellungsweise eben darum weniger einen noch unentdeckten Ausweg aus den ihr entgegenstehenden Schwierigkeiten erhoffen läßt.[4]

---

[1] Hierher gehören: F. A. **Lindemann**, Berl. Ber. 1911. S. 316. H. **Kamerlingh-Onnes**, Comm. Nr. 119. W. **Wien**; Berl. Ber. 1913. S. 184; P. W. **Bridgman**, Phys. Rev. 9. S. 269. 1917 u. 17. S. 161. 1921.

[2] J. **Stark**, Jahrb. Rad. El. 9. S. 188, 1912; F. A. **Lindemann**, Phil. Mag. 29. S. 127. 1915; J. J. **Thomson**: Phil. Mag. 30. S. 192, 1915. (F. **Haber**, Berl. Ber. 1919. S. 1002, nur eine kurze Bemerkung.)

[3] Z. B. müßte nach der ersten die freie Weglänge vielmals größer werden als der Durchmesser (~ 0,01 bis ~ 0,1 mm) der von **Kamerlingh Onnes** benutzten Drähte. Gegen die zweite spricht außer anderem, daß Zinnamalgam noch bei höherer Temperatur supraleitend ist als jeder seiner Bestandteile. Vgl. den Bericht von W. **Meißner**, Jahrb. Rad. El. 17. S. 229. 1821, und über einen Einwand gegen die bisher wohl am weitesten ausgearbeitete Theorie von J. J. **Thomson**: **Borelius**, Ann. d. Phys. 57. S. 280. 1918.

[4] Vgl. den Bericht von R. **Seeliger**, Enz. d. Math. Wiss. V, 2. S. 777ff. 1921. Das Fehlen eines Beitrags der freien Elektronen zur spezifischen Wärme erscheint mir angesichts der „Gleichgewichtssätze“ **Schottkys**, Phys. Ztschr. 21. S. 232. 1920, noch nicht entscheidend zu sein.

Die vorliegende Arbeit setzt trotzdem ungeordnete Bewegung der Leitungselektronen voraus. Sie gründet sich auf allgemeine Ausdrücke der elektrischen Leitfähigkeit eines homogenen isotropen Metalls, die aus der genannten Annahme ohne besondere Rücksicht auf die Supraleitfähigkeit kürzlich vom Verf. abgeleitet sind.[1] Diese Ausdrücke unterscheiden sich von denen, die sonst unter der gleichen, aber stets durch Zusätze wesentlich verengten, Voraussetzung abgeleitet worden sind, vor allem dadurch, daß in ihnen statt der „freien Weglänge“ eines einzelnen Elektrons die mittlere Weglänge eines „selbständigen Elektronenvereins“ auftritt, d. h. einer Schar von Leitungselektronen, die so groß ist, daß sie als Ganzes sich praktisch unabhängig von allen übrigen Leitungselektronen bewegt (§ 1). Diese Weglänge ist zudem nur in der Stromrichtung zu nehmen, also nicht durch die seitliche Begrenzung des Leiters beschränkt.

Die wichtigsten der auf dieser Grundlage gewonnenen Ergebnisse sind im Schlusse kurz angegeben.

## I. Ableitung einer hinreichenden und notwendigen Bedingung für den Eintritt der Supraleitfähigkeit.

### 1. Die zugrunde liegenden Ausdrücke der metallischen Leitfähigkeit.

§ 1. In der bereits angeführten Arbeit des Verf.[2] sind unter der Voraussetzung ungeordneter Bewegung der Leitungselektronen folgende Ausdrücke der Leitfähigkeit $\varkappa$ eines homogenen, isotropen metallischen Leiters (für unendlich schwache E.M.K.) abgeleitet:

$$\varkappa = n_f \frac{e^2}{m} \int_{-\infty}^{\infty} ds' \cdot w \cdot \frac{\partial L}{\partial s'}, \tag{1a}$$

hieraus durch partielle Integration[3]

$$\varkappa = - n_f \frac{e^2}{m} \int_{-\infty}^{\infty} ds' \, L \cdot \frac{\partial w}{\partial s'}, \tag{1b}$$

---

[1] Verfasser, Ann. d. Phys. 74. S. 189. 1924. Im folgenden unter Verf. a. a. O. angeführt.

[2] Vgl. Einleitung. S. 191. Anmerkung 1.

[3] Unter der Voraussetzung $w \cdot L \rightarrow 0$ mit $s' \rightarrow \infty$, die $w(s')$ als Geschwindigkeitsverteilungsfunktion auf jeden Fall erfüllen muß.

und, durch Grenzübergang zu unendlich großen „Elektronenvereinen“:[1])

$$\varkappa = n_f \frac{e^2}{m} \left(\frac{\partial L_\infty}{\partial s'}\right)_{s'=0}. \tag{1c}$$

In diesen Gleichungen bezeichnen $-e$ und $m$ Ladung und Masse eines Elektrons $n_f$, die Anzahl der (gleichzeitig) freien Leitungselektronen in der Raumeinheit, $L(s')$ den Weg, den (beim äußeren Felde Null) ein „selbständiger Verein“ von Leitungselektronen mit der in einer festen Richtung, $s$, genommenen Anfangsgeschwindigkeit $s'$ (während unendlicher Zeit) im Mittel[2]) zurücklegt, $L_\infty(s')$ den Grenzwert von $L(s')$ für einen unendlich großen Verein und schließlich

$$w(s') = \sqrt{\frac{N^2 \cdot \beta}{N_f \pi}} \cdot e^{-\frac{N^2}{N_f} \beta \cdot s'^2} \tag{2}$$ mit (3) $$\beta = \frac{m}{2kT}$$

die Verteilungsfunktion der Geschwindigkeitskompenente $s'$ des Vereins. In dem Ausdrucke für $w(s')$ wieder bedeuten: $N$ die Anzahl der Elektronen des Vereins, $N_f \leqq N$ die Anzahl der freien[3]) unter ihnen, $k$ die Boltzmann-Plancksche Konstante und $T$ die Temperatur des Leiters. Die Vereinsgeschwindigkeit $s'$ ist der Mittelwert $\Sigma \mathfrak{v}_s/N$ der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}_s$ der $N$-Vereinselektronen in der $s$-Richtung. Der „Verein“ enthält dauernd dieselben $N$-Leitungselektronen, die zu Beginn der Zeit, während deren im Mittel der Weg $L(s')$ zurückgelegt wird, ein einfach gestaltetes Gebiet erfüllen sollen. Er heißt „selbständig“, wenn seine Bewegung während dieser Zeit nur von den Körpermolekülen und nicht von den übrigen nicht zum Verein gehörenden Leitungselektronen beeinflußt wird. Dieser Selbständigkeit kommt ein Verein in einem unendlich ausgedehnten Leiter um so näher, je größer er ist, und zwar beliebig nahe, da mit $N \to \infty$ die Oberflächenwirkungen der äußeren Elektronen gegen die Wirkungen der Körpermoleküle verschwinden müssen, so klein diese für je ein Vereinselektron auch sein mögen.

---

[1]) Hier ist Stetigkeit von $\frac{\partial L_\infty}{\partial s'}$ an der Stelle $s' = 0$ vorausgesetzt. Es ist bei unendlich großen Vereinen offensichtlich kein wesentlich anderes Verhalten des Mittelwertes $L(s')$ zu erwarten als bei endlichen.

[2]) Das gewöhnliche (kanonische) Mittel. Vgl. § 2.

[3]) „Frei“ heißt nur: augenblicklich nicht fest an ein Körpermolekül gebunden (oder nicht in geschlossener Quantenbahn bewegt), dagegen nicht etwa: kräftefrei.

*Alle betrachteten Bewegungen von Elektronenvereinen bei fehlender E.M.K. sind aufgefaßt als Schwankungserscheinungen,* die aus den ungeordneten Bewegungen der freien Elektronen entstehen, während die jeweils gebundenen Leitungselektronen als ruhend betrachtet werden.[1] Die angegebene Verteilungsfunktion $w(s')$, die zunächst aus den Strahlungsgesetzen langer Wellen abgeleitet wurde (Verf., a. a. O., §§ 6—8), folgt auch unmittelbar aus dem bekannten Maxwellschen Verteilungsgesetze

$$f(\mathfrak{v}_s) = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}}\, e^{-\beta \mathfrak{v}_s^2} \tag{4}$$

für die Geschwindigkeitskomponenten $\mathfrak{v}_s$ der einzelnen freien Elektronen. Dabei ist gemäß der Verallgemeinerung des Maxwellschen Verteilungsgesetzes durch Boltzmann[2] angenommen, daß dies Gesetz (4) ebenso wie für die Gesamtheit der freien Elektronen auch für jede durch eine bestimmte Größe und Richtung der auf jedes Elektron wirkenden Kraft ausgezeichnete Teilmenge gilt. Aus dieser statistischen Unabhängigkeit der Geschwindigkeit von der Kraft — oder auch von der Beschleunigung — folgt sofort die gleiche Unabhängigkeit der Geschwindigkeiten selbst nahe benachbarter Elektronen von einander und hieraus das Verteilungsgesetz (2) für die $s$-Komponente der mittleren Geschwindigkeit einer Schar von $N$ irgendwie, aber ohne Rücksicht auf die Geschwindigkeitswerte, ausgewählten freien Elektronen, gleichgültig, ob sie einen selbständigen Verein bilden oder nicht (vgl. Verf., a. a. O., Schluß).

### 2. Erste Ableitung: Die Bedingung reicht hin.

§ 2. Auf Grund der Ausdrücke 1. der Leitfähigkeit $\varkappa$ soll im folgenden die von Kamerlingh Onnes an verschiedenen Stoffen bei tiefsten (Helium) Temperaturen beobachtete „Supraleitfähigkeit" theoretisch dargestellt werden. Bei dem ungeheuren Größenunterschiede, der die Supraleitfähigkeit von jeder gewöhnlichen metallischen Leitfähigkeit trennt, kann dies wohl nicht anders geschehen, als daß die Bedingungen für ein *Unendlich*werden von $\varkappa$ in geeigneter Form aufgestellt und dann physikalisch gedeutet werden.

---

[1] Jedes Leitungselektron kann dabei irgendwie wechselnd gebunden oder frei sein; doch ist das Verhältnis $N_f/N$ als dauernd gleichbleibend angenommen, was bei hinreichender Größe des Vereins ohne weiteres erfüllt ist.

[2] S. P. u. T. Ehrenfest, Enz. Math. Wiss. IV. 4. Art. 32. S. 15, 16.

Aus (1) folgt zunächst, da ein Unendlichwerden von $\frac{\partial L}{\partial s'}$ und $L$ nur mit $s' \rightarrow \infty$ wegen der physikalischen Bedeutung von $L$ nicht in hinreichend hohem Grade statthaben kann, um dadurch das Integral (1a) oder (1b) divergent zu machen, *daß $\varkappa$ dann und nur dann unendlich wird, wenn das Gleiche für $L$ schon bei endlichem Werte von $s$ eintritt.*

Die Größe des „mittleren Vereinsweges“ $L$ bei gegebener Anfangsgeschwindigkeit, die fortan mit $s'_0$ bezeichnet werde, hängt nur davon ab, wie, insbesondere wie schnell *im Mittel* die Vereinsgeschwindigkeit im Laufe der Zeit zu Null abfällt. Denn ist $s'_0 \mu(s'_0, t)$ die nach der Zeit $t$ aus $s'_0$ entstandene mittlere Geschwindigkeit, so ist [Verf., a. a. O., § 2, Gl. (4a)]

$$L(s'_0) = s'_0 \int_0^\infty \mu \cdot dt, \quad \text{wobei} \quad \mu(s'_0, 0) = \mu_0 = 1 \quad \text{ist.} \tag{5}$$

Zu mitteln ist hierbei über hinreichend viele vollkommen gleichbeschaffene selbständige Vereine, deren Geschwindigkeiten zur Zeit $t = 0$ alle dem gleichen verschwinden kleinen Bereiche $s'_0$ bis $s'_0 + ds'_0$ angehören, während ihr übriger Zustand durchaus zufällig ist. Jeder Verein bewegt sich für sich mit unregelmäßig schwankender Geschwindigkeit. Mit wachsender Zeit nähert sich dabei die zeitliche Verteilung der von einem beliebigen Vereine angenommenen Geschwindigkeitswerte immer mehr der gleichen „kanonischen“ durch 2. dargestellten Verteilung, wie sie die gleichzeitigen Geschwindigkeiten unendlich vieler gleichartiger von einander unabhängiger Vereine zeigen würden. Liegt also in einer hinreichend langen Zeit $T$ die Geschwindigkeit des Vereins während der Zeitelemente $dt_h$ im Bereiche $s'$ bis $s' + ds'$, so ist

$$\frac{1}{T} \Sigma\, dt_h = w(s')\, ds'. \tag{6}$$

Ebenso drücken sich durch Verhältnisse von Zeiten die Verteilung der Beschleunigungen und aller weiteren Ableitungen der Geschwindigkeit aus, gleichgültig ob dabei z. B. der Geschwindigkeit ein bestimmter Wertbereich vorgeschrieben ist und nur die Zeitabschnitte in Rechnung gesetzt werden, während deren sie diesem angehört, oder ob die Verteilung anderen oder gar keinen Bedingungen unterliegt. Vorausgesetzt ist natürlich gleichbleibender Zustand des Leiters und lange genug andauernde Selbständigkeit des Vereins, die durch hinreichende Vergrößerung des Vereins stets erreichbar ist.[1])

§ 3. Der Abfall der Zeitfunktionen $s_0' \cdot \mu(s_0', t)$ vom Anfangswerte $s_0'$, der $> 0$ sei, zu Null mit $t \to \infty$ oder die Annäherung der sie darstellenden Kurven an die $t$-Achse (vgl. Fig. 1) ist, da die Bremswirkung des Körpers auf die Elektronenvereine jedenfalls aperiodisch ist, als monoton anzunehmen. (Verf. a. a. O. § 2.) Zum wenigsten sei für hinreichend kleine $t > 0$ stets

$$\mu(s_0', t) \leqq \mu(s_0' \; 0) \equiv \mu_0 = 1\,. \tag{7}$$

Die Anfangsrichtung der $s_0' \cdot \mu$-Kurven ist dabei durchweg parallel zur Zeitachse; denn von den Ableitungen $\mu'$, $\mu''$, ... von $\mu$ nach $t$ verschwinden für $t = 0$ die erste $\mu_0'$ und überhaupt alle ungerader Ordnung:

$$\mu_0^{(2n-1)} = 0\,. \qquad (n = 1, 2, 3 \ldots) \tag{8}$$

Dies folgt sofort daraus, daß sowohl die $+s$- mit der $-s$-Richtung wie, wegen des gleichbleibenden Zustandes, die positive mit der negativen Zeitrichtung gleichwertig ist. Kehrt man nämlich die Vorzeichen von $s$ und $t$ um, so kann, da die Geschwindigkeit $s_0'$ dabei ihren Wert nicht ändert, $s_0' \cdot \mu(s_0', t)$ nur dann in sich selbst übergehen, wenn $\mu$ eine gerade Funktion von $t$ ist, also (8) gilt.[2])

Es werde vorausgesetzt, daß der durch die Mittelwertbildung bereits von allen Unregelmäßigkeiten befreite Abfall der mittleren Geschwindigkeit $s_0' \cdot \mu$ zu Null in seinem ganzen Verlaufe durch den Anfangszustand, d. h. die Gesamtheit der

---

1) Unter Umständen bei einem endlichen geschlossenen Leiter einfach dadurch, daß man alle Leitungselektronen des Leiters zu einem Vereine zählt. Im übrigen darf man die zeitlichen Mittelungen natürlich auch mit Mittelungen über mehrere gleichartige Vereine verbinden.

2) In $s_0'$ ist $\mu$ natürlich ebenfalls gerade, da beim Übergange von $+s$ zu $-s$ auch die Geschwindigkeit $s_0' \cdot \mu$ und $L(s_0')$ nur das Vorzeichen wechseln.

zeitlichen Ableitungen von $s_0' \cdot \mu$ oder $\mu$ zur Zeit $t = 0$ bestimmt sei. Die **Taylorsche** Entwicklung der Zeitfunktion $\mu$ an der Stelle $t = 0$ soll also für alle Zeiten gelten. Dann wird $L(s_0')$ sicherlich unendlich, sobald für $t = 0$ auch alle geraden Ableitungen von $\mu$ nach $t$ verschwinden oder

$$\mu_0^{(2n)} = 0$$

ist; denn mit (8) zusammen bedeutet dies: $\mu = \text{Const} = 1$, d. h. die Geschwindigkeit $s_0' \cdot \mu$ nimmt überhaupt nicht ab. Für das Eintreten dieses Falles läßt sich nun eine geometrisch und physikalisch einfach deutbare Bedingung ableiten.

§ 4. Es sei $s'(t)$ die unregelmäßig schwankende Geschwindigkeit eines selbständigen Vereins, graphisch dargestellt (Fig. 1)

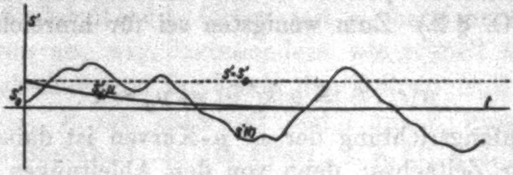


Fig. 1.

durch eine unregelmäßige Kurve[1], welche die $t$-Achse an den Stellen $t_1$, $t_2$ ... *schneiden*[2] möge:

$$(9) \qquad s'(t_r) = 0. \qquad (r = 1, 2, \ldots)$$

Dabei sei

$$(10) \qquad 0 \leqq t_1 < t_2 < t_3 < \ldots \quad \text{und} \quad s' \geqq 0$$

zwischen $t_2$ und $t_3$, $t_4$ und $t_5$ usw., allgemein zwischen $t_{2h}$ und $t_{2h+1}$ $(h = 1, 2, \ldots)$.

Sind $s''$, $s'''$, $s^{(n)}$ ... die 1te, 2te, ... $(n-1)$te Ableitung von $s'(t)$, die sämtlich gemäß ihrer physikalischen Bedeutung als vorhanden und endlich anzunehmen sind, so hat nach den getroffenen Festsetzungen die Beschleunigung, $s''$, an den Nullstellen $t_r$ von $s'$ das positive Vorzeichen, wenn $r$ gerade, und das negative, wenn $r$ ungerade ist:

---

[1] Diese im folgenden viel benutzte „$s'(t)$-Kurve" darf man sich — um etwa die erforderliche Dauer der Selbständigkeit eines Vereins zu erniedrigen — bei der Gleichheit von kanonischem und Zeitmittel auch aus einzelnen, den $s'(t)$-Kurven verschiedener gleichartiger Vereine entnommenen Stücken — natürlich stetig — zusammengesetzt denken; nur die zur Bestimmung des mittleren Vereinswegs $L$ nötige Länge muß jedes Stück haben.

[2] Berührungsstellen sind doppelt oder gar nicht zu zählen, was wegen ihrer unendlichen Seltenheit gegenüber den Schnittstellen für das Weitere keinen Unterschied macht.

(11) $$s''(t_r) = (-1)^r \cdot | s''(t_r) | .$$

Von einer beliebigen Ableitung $s^{(n)}$ ($n \geqq 2$) werde jetzt das Zeitmittel $\overline{s_+^{(n)}}$ gebildet über die Zeitabschnitte, in denen $s' \geqq 0$ ist. Da während einer hinreichend großen Zeit $s'$ ebenso lange positiv wie negativ ist [Gl. (6), § 2], so ist:

$$\overline{s_+^{(n)}} = \lim_{m\to\infty}\left\{\frac{2}{t_{2m+1}-t_1}\cdot\sum_{1}^{m}{}_{h}\int_{t_{2h}}^{t_{2h+1}} dt\cdot s^{(n)}\right\}$$

$$= \lim_{m\to\infty}\left\{\frac{2}{t_{2m+1}-t_1}\cdot\sum_{1}^{m}{}_{h}\left[s^{(n-1)}(t_{2h+1}) - s^{(n-1)}(t_{2h})\right]\right\}.$$

Bezeichnet $\tau_0$ die „Schwankungsdauer“ oder das Mittel der aufeinanderfolgenden Zeiten $t_{r+1}-t_r$, während deren der Verein sich ununterbrochen nach der $+s$-Richtung oder auch ununterbrochen nach der $-s$-Richtung bewegt, so ist:

$$\lim_{m\to\infty}\left(\frac{2m\tau_0}{t_{2m+1}-t_1}\right) = 1$$

und daher:

$$\overline{s_+^{(n)}} = \frac{2}{\tau_0}\lim_{m\to\infty}\left\{\frac{1}{2m}\sum_{1}^{m}{}_{h}\left[s^{(n-1)}(t_{2h+1}) - s^{(n-1)}(t_{2h})\right]\right\}.$$

Andererseits ist das kanonische und Zeitmittel von $s^{(n)}$, genommen unter der Bedingung, daß $s'$ in den Grenzen $s_0'$ und $s_0'+ds_0'$ liege, gleich $s_0'\cdot\mu_0^{(n-1)}$ und folglich:

$$\overline{s_+^{(n)}} = \int_0^\infty ds_0'\cdot w(s_0')\cdot s_0'\cdot\mu_0^{(n-1)} \Big/ \int_0^\infty w(s_0')\,ds_0'$$

$$= 2\int_0^\infty ds_0'\cdot w(s_0')\cdot s_0'\cdot\mu_0^{(n-1)}.$$

Hiermit erhält man für $\mu_0^{(n-1)}$ die Gleichung:

(12) $$\left\{\begin{aligned}&\int_0^\infty ds_0'\cdot w(s_0')\cdot s_0'\cdot\mu_0^{(n-1)}\\ &\qquad\qquad = -\frac{1}{\tau_0}\lim_{m\to\infty}\left\{\frac{1}{2m}\sum_{1}^{m}{}_{r}(-1)^r\cdot s^{(n-1)}(t_r)\right\}.\end{aligned}\right.$$

Der rechts mit $-(1/\tau_0)$ mal genommene Grenzwert ist arithmetisches Mittel der Werte von $(-1)^r \cdot s^{(n-1)}$ an den Nullstellen $t_r$ von $s'$ und im Falle $n = 3$ nach (11) gleich dem Mittel $\overparen{|s''|}_0$ über die Beträge der Beschleunigung $s''$ für $s' = 0$.

$$\int_0^\infty ds_0' \cdot w(s_0') \cdot s_0' \cdot \mu_0'' = -\frac{1}{\tau_0} \overparen{|s''|}_0 . \tag{12a}$$

Der Bogen, der über $|s''|_0$ statt des üblichen *geraden* Mittlungsstriches gesetzt ist, soll darauf hinweisen, daß $\overparen{|s''|}_0$ (wie auch $\tau_0$) kein kanonisches und Zeitmittel, sondern ein „Schnittmittel" ist, über aufeinanderfolgende, den Schnittpunkten einer Geraden $s' = \text{Const}$ mit der $s'(t)$-Kurve (Fig. 1) zugeordnete Werte rein arithmetisch gebildet, ohne Rücksicht auf die den einzelnen Werten etwa beizumessende relative Dauer die z. B. im Bereiche $s' = 0$ bis $s' = ds'$ umgekehrt proportional zu $|s''(t_r)|$ wäre.

§ 5. Aus Gl. (12) ersieht man, daß

$$\int_0^\infty ds_0' \cdot w(s_0') \cdot s_0' \cdot \mu_0^{(r)} \to 0 , \qquad (r = 1, 2, \ldots) \tag{13}$$

wenn $\tau_0 \to \infty$.

Die gleiche Bedingung, $\tau_0 \to \infty$, genügt aber auch, um sämtliche $\mu_0^{(r)}$ für jeden einzelnen Wert von $s_0'$ zum Verschwinden zu bringen. Denn da $w(s_0') \cdot s_0'$ im Integrationsbereiche von (13) unbedingt positiv ist, so kann keines der Integrale (13) verschwinden, wenn nicht *entweder*

$$\mu_0^{(r)} \to 0 \quad \text{mit} \quad \tau_0 \to \infty \quad \text{für alle}^{1)}\ s_0' \tag{14}$$

*oder* außer negativen Grenzwerten von $\mu_0^{(r)}$ auch positive für andere $s_0'$ auftreten[2]), die den Beitrag jener zum Grenzwert des Integrales (14) ausgleichen. Sei indessen $\mu^{(k)}$ die *niedrigste* Anfangsableitung von $\mu$, die (13) auf die letztgenannte Weise

---

1) Auch für $s_0' < 0$, da ja $\mu$ in $s_0'$ gerade ist (§ 3. S. 411. Anm. 2).

2) Daß solche Grenzwerte vorhanden sind, ist erst aus der physikalischen Bedeutung des Überganges $\tau_0 \to \infty$ zu erschließen, der, wie sich später zeigen wird (§ 11 ff.), eine Abkühlung auf 0° (absol.) darstellt.

erfülle, so müßte an jeder Stelle $s_0'$ mit positivem Grenzwerte von $\mu_0^{(k)}$ bei hinreichend großem $\tau_0$ die Zeitfunktion $\mu(s_0', t)$ und mit ihr die mittlere Geschwindigkeit $s_0' \cdot \mu(s_0', t)$ mit von Null aus wachsender Zeit $t$ wenigstens zunächst einmal zunehmen statt nach (7) abzunehmen, weil ja über Abnahme oder Zunahme einer Funktion stets das Vorzeichen der niedrigsten nicht verschwindenden Ableitung entscheidet. Folglich bleibt (14) gültig als einzige Möglichkeit, (13) zu erfüllen.

Außer den Anfangsableitungen ungerader Ordnung der mittleren Geschwindigkeit $s_0' \cdot \mu$, die nach (8) unabhängig von $\tau_0$ gleich Null sind[1]), verschwinden also auch alle geraden Ableitungen; $s_0' \cdot \mu$ wird konstant, der Weg $L(s_0')$ und mit ihm die Leitfähigkeit $k$ werden unendlich, wenn nur die Schwankungsdauer $\tau_0$ des selbständigen Elektronenvereins unendlich wird.

Eine unendliche Schwankungsdauer $\tau_0$ erfordert dabei durchaus nicht, daß etwa alle oder auch nur die meisten zeitlichen Abstände aufeinanderfolgender Nullstellen von $s'$ unendlich groß seien. Ist z. B. $v(\vartheta) = 1/(a/\vartheta^3 + b \cdot \vartheta^2)$ die Verteilungsfunktion der Einzelwerte $\vartheta > 0$ dieser Abstände, wobei $\int\limits_0^\infty v(\vartheta)\, d\vartheta = 1$ sei, so ist $\tau_0 = \int\limits_0^\infty d\vartheta\, v(\vartheta)\, \vartheta$ für alle $a > 0$, $b > 0$ unendlich, obwohl durch hinreichende Vergrößerung des Verhältnisses $b/a$ ein beliebig großer Bruchteil aller Werte von $\vartheta$ beliebig nahe an den Wert Null gebracht werden kann.

Daß umgekehrt bei *endlichem* $\tau_0$ die geraden Anfangsableitungen von $\mu$ nicht durchweg verschwinden können, erweist Gl. (12a) für die erste von ihnen, $\mu_0''$. Man erkennt dies genauer, wenn man von den Beträgen $|s''|$ auch das Zeitmittel $\overline{|s''|}_0$ über die Zeitelemente $dt_h$ bildet, während deren $s'(t)$ sich im Wertbereiche 0 bis $ds' > 0$ befindet. Es ist $s'' = ds'/dt$ und

$$\overline{|s''|}_0 = \lim_{m \to \infty} \left\{ \sum_1^m{}^h \left( \frac{ds'}{dt_h} \cdot \frac{dt_h}{\sum_1^m{}^h dt_h} \right) \right\} = \lim_{m \to \infty} \left\{ \frac{m \cdot ds'}{\sum_1^m{}^h dt_h} \right\},$$

---

[1]) Das von $\tau_0$ unabhängige Verschwinden des Integrales (13) bei ungeradem $r$ folgt auch aus Gl. (12), deren rechte Seite für *ungerade* $(n-1)$ bei Umkehrung der Zeitrichtung ihr Vorzeichen wechselt, während ihr Wert $\frac{1}{2}\overline{s_+^{(n)}}$ bleiben muß.

und da mit $m \to \infty$ die betrachtete Gesamtzeit gegen $m \cdot \tau_0$ und daher nach (6) $\sum_1^m dt_h$ gegen $m \cdot \tau_0 \cdot w(0)\,ds'$ strebt,

$$\overline{|s''|}_0 = \frac{1}{\tau_0 \cdot w(0)}\,. \tag{15}$$

In dem Zeitmittel $\overline{|s''|}_0$ ist jeder Einzelwert $|s''|_0$ mit einem zu $|1/s''| = dt_h/ds'$ proportionalen Gewichte in Rechnung gesetzt, also kleinere Beträge $|s''|_0$ höher bewertet als größere, während in das Schnittmittel $\widehat{|s''|}_0$ alle $|s''|_0$ mit gleichem Gewichte eingehen. Es ist daher:

$$\widehat{|s''|}_0 \geqq \overline{|s''|}_0 = \frac{1}{\tau_0 \cdot w(0)}\,.$$

Hiermit folgt aus (12a):

$$\frac{1}{\tau_0^2} \leqq -w(0) \cdot \int_0^\infty ds_0'\, w(s_0') \cdot s_0' \cdot \mu_0''\,. \tag{16}$$

Diese Ungleichung zeigt, da $w(0)$ endlich ist1), daß in der Tat $\mu_0''$ für alle $s_0'$ *nur* mit $\tau_0 \to \infty$ verschwinden kann.

---

1) Geht man zu unendlich großen Elektronenvereinen über ($N \to \infty$), etwa um ihre Selbständigkeit für hinreichend lange Zeit zu sichern, so wird zwar nach (2) $w(0) = \sqrt{\frac{b}{\pi}}$ mit $b = \frac{N^2 \cdot m}{N_f \cdot 2kT}$ unendlich, aber deshalb noch keineswegs $\mu_0''$ zu Null bei endlicher Schwankungsdauer $\tau_0$. Man erkennt dies, wenn man bei ungeänderter Zeiteinheit die Längeneinheit im Verhältnisse $1 : \sqrt{b}$ verkleinert, so daß $R = \sqrt{b} \cdot L$ für $L$, $r' = \sqrt{b} \cdot s'$ für $s'$ und die Verteilungsfunktion

$$w_r(r') = w(s') \cdot ds'/dr' = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\, e^{-r'^2} \text{ für } w(s')$$

eintritt. Die Leitfähigkeit $\varkappa$ drückt sich, wie man sofort sieht, in $r'$, $w_r$ und $R$ genau so aus wie in $s'$, $w$ und $L$, und alle bisherigen und folgenden Überlegungen bleiben vollständig bestehen, mit der Maßgabe, daß die Verteilung der Geschwindigkeitswerte $r'$ jetzt unabhängig von $N$ ist. Die Ableitungen $\mu^{(n)}$, die von der Dimension $\sec^{-n}$ sind, behalten bei der beschriebenen Umeichung, die auf eine Dehnung der $s'$, $t$-Ebene im Verhältnisse $\sqrt{b}/1$ in der $s'$-Richtung hinauskommt, ihre Werte bei und aus (16) wird:

$$\frac{1}{\tau_0^2} \leqq \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dr_0' \cdot w(r_0') \cdot r_0' \cdot \mu_0''\,,$$

wo $r_0'/\sqrt{b}$ für $s_0'$ als Argument in $\mu_0''$ einzusetzen wäre.

Umgekehrt wird auch $\tau_0$ unendlich mit $\mu_0'' \rightarrow 0$, und zwar nach (12a) *nur* so; denn $\overline{|s''|}_0$ ist jedenfalls endlich, und nach den Darlegungen am Anfange dieses Paragraphen kann das Integral in (12a) nur zugleich mit allen $\mu_0''$ als den Anfangswerten der niedrigsten geraden Ableitung von $\mu$ zu Null werden. Dabei verschwindet $1/\tau_0$ nach (16) mindestens wie die Wurzel aus dem Integral.

Für den Eintritt der Supraleitfähigkeit durch das Verschwinden aller Anfangsableitungen von $\mu$ [1]) reicht somit die Bedingung

$$\mu_0'' \rightarrow 0 \quad \text{für alle } s_0'$$

ebensowohl hin wie $\tau_0 \rightarrow \infty$. Füreinander sind die beiden Bedingungen notwendig und hinreichend.

### 3. Zweite Ableitung: Die Bedingung ist hinreichend und notwendig.

§ 6. Daß die durch (1) bestimmte Leitfähigkeit $\varkappa$ mit $\tau_0 \rightarrow \infty$ ($\mu_0'' \rightarrow 0$) unendlich wird, soll jetzt noch durch eine zweite, mehr geometrische Betrachtung dargetan werden, die zugleich die enge Beziehung zwischen der Schwankungsdauer $\tau_0$ und dem mittleren Vereinswege $L$ deutlicher hervortreten und die *Notwendigkeit* der Bedingung $\tau_0 \rightarrow \infty$ ($\mu_0'' \rightarrow 0$) für den Eintritt der Supraleitfähigkeit erkennen läßt. Leider konnte ich dabei bisher gewisse im folgenden als Annahmen eingeführte Hilfssätze, die zwar an sich einleuchtend, aber doch wohl eines Beweises bedürftig sind, weder umgehen noch in Strenge beweisen.

Die unregelmäßige $s'(t)$-Kurve (Fig. 1) begrenzt zusammen mit der $t$-Achse Flächen, die, abwechselnd über ($s' > 0$) und unter ($s' < 0$) dieser gelegen, ihrer Größe nach gleich den abwechselnd in der $+s$- und der $-s$-Richtung von dem Vereine zurückgelegten „Einzelwege“ sind. Die mittlere Größe, $l_0$, dieser Einzelwege läßt sich bei gegebener Verteilungsfunktion $w(s')$ der $s'$-Werte leicht durch $\tau_0$ ausdrücken. Die in gegebener Höhe $s' = s_0$ über der Zeitachse gemessene Gesamtbreite hinreichend vieler über $s' = 0$ liegender Wegflächen nimmt nämlich, da sie zugleich die gesamte Zeit, während deren $s' > s_0'$ ist, darstellt, mit wachsendem $s_0'$ im gleichen Verhältnisse ab wie die Wahrscheinlichkeit

---

[1]) In diesem Falle, $\mu = \mu_0 = \text{Const}$, $\tau_0 = \infty$, würde sich die Geschwindigkeitsverteilung einer Schar von Elektronenvereinen mit der gemeinsamen Anfangsgeschwindigkeit $s_0'$ um diesen Wert als Mittelwert immer mehr ausbreiten, statt wie bei jedem noch endlichen $\tau_0$ gegen $w(s')$ zu streben. Die Wahrscheinlichkeit, zuzunehmen, wäre für jeden Wert der Geschwindigkeit dieselbe wie die abzunehmen. Das ist durchaus nicht undenkbar, aber in der Wirklichkeit nur ein Grenzfall, dem man zwar — mit sinkender Temperatur — beliebig nahe kommen kann, ohne ihn jedoch tatsächlich zu erreichen. (Relativitätstheoretisch wäre natürlich statt der nach oben begrenzten Geschwindigkeit die Bewegungsgröße einzuführen.)

$$\gamma(s_0') = \int_{s_0'}^{\infty} w(s')\,ds' \tag{17}$$

von $s' > s_0'$. Nach (2) ist:

$$\gamma(s_0') = \sqrt{\frac{b}{\pi}} \cdot \int_{s_0'}^{\infty} ds'\, e^{-b s'^2} \quad \text{mit} \quad (18)\quad b = \frac{N^2 \cdot m}{N_f \cdot 2kT} \tag{17a}$$

und natürlich

$$\gamma(0) \equiv \gamma_0 = \tfrac{1}{2}. \tag{17b}$$

Die „Grundbreite“ der Wegflächen in der Höhe $s' = 0$ ist im Mittel gleich der Schwankungsdauer $\tau_0$. Folglich ist die mittlere Länge eines Einzelwegs nach (17a) berechnet[1]):

$$l_0 = \tau_0 \int_0^{\infty} \gamma(s_0')\,ds_0' = \frac{\tau_0}{\sqrt{\pi \cdot b}}\,. \tag{19}$$

§ 7. Für die spätere Bestimmung von $L$ muß der Unterschied zwischen dieser mittleren Größe *aller* Wegflächen und der mittleren Größe, $l(s_0')$, derjenigen unter ihnen berechnet werden, deren Höhe über der $t$-Achse größer als $s_0' > 0$ ist, die also von der Geraden $s' = s_0'$ geschnitten werden.

Ist $\tau$ die mittlere Länge der — zum Teil wohl aus mehr als einem Stücke bestehenden — Schnitte, so ist die mittlere Größe, $l_k$, der *über* $s' = s_0'$ gelegenen Teile der Flächen:

---

[1]) Es ist:

$$\int_{s_0'}^{\infty} \gamma(s')\,ds' = \sqrt{\frac{b}{\pi}} \left\{ \left( s' \cdot \int_{s'}^{\infty} e^{-b s'^2}\,ds' \right) \Bigg|_{s_0'}^{\infty} + \int_{s_0'}^{\infty} ds' \cdot s' \cdot e^{-b s'^2} \right\}$$

$$= - s_0' \cdot \gamma(s_0') + \frac{e^{-b s_0'^2}}{2\sqrt{b\pi}}\,.$$

$$(20) \qquad l_k = \frac{\tau}{\gamma(s_0')} \int_{s_0'}^{\infty} ds' \cdot \gamma(s').$$

Denn die Gesamtbreite der Flächen in jeder Höhe $s' > s_0'$ verhält sich zu der in der Höhe $s_0'$ wie $\gamma(s')$ zu $\gamma(s_0')$.

Nun ist $\tau$ mindestens gleich der mittleren Länge, $\tau^*$, einer *zusammenhängenden* von $s'(t)$ auf $s' = s_0'$ abgeschnittenen Strecke, und wenn $m_0$ Wegflächen in $m \geqq m_0$ solchen zusammenhängenden und aufeinderfolgenden „Schnittstrecken“ von $s' = s_0'$ geschnitten werden, so ist für hinreichend große $m_0$ und $m$ die gesamte Schnittlänge gleich $m \cdot \tau^*$, die gesamte Grundbreite gleich $m_0 \tau_0$ und nach dem Vorhergehenden:

$$(21) \qquad \frac{m \cdot \tau^*}{m_0 \tau_0} = \frac{\gamma(s_0')}{\gamma_0} = 2\gamma(s_0').$$

Das hier links stehende Verhältnis $m/m_0$ steht in enger Beziehung zu dem Zeitmittel $\overline{|s''|}_{s_0'}$ des Betrages der Vereinsbeschleunigung, genommen über die $2m$ Zeitelemente $dt_r$ $(r = 1, 2 \ldots, 2m)$, während deren $s'$ an den Enden der betrachteten $m$ Schnittstrecken sich in dem Wertbereiche $s_0'$ bis $s_0' + ds_0'$ befinden möge. Wie bei der Ableitung der Gl. (15) in § 5 hat man nämlich (unter Fortlassung des „lim“):

$$\overline{|s''|}_{s_0'} = \sum_{1}^{2m}{}_r \frac{ds_0'}{dt_r} \cdot \frac{dt_r}{\sum_{1}^{2m}{}_r\, dt_r} = 2m\, ds_0' \Big/ \sum_{1}^{2m}{}_r\, dt_r,$$

und da die ganze in Betracht gezogene Zeit jetzt gleich $2m_0 \tau_0$ ist,

$$\sum_{1}^{2m}{}_r\, dt_r = 2m_0 \cdot \tau_0 \cdot w(s_0')\, ds_0'.$$

Also:

$$\overline{|s''|}_{s_0'} = \frac{m}{m_0 \cdot \tau_0} \cdot \frac{1}{w(s_0')}.$$

Dieser Mittelwert ist aber nach der in § 1 angeführten Verallgemeinerung des Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes allgemein gleich seinem durch (15) gegebenen Werte für $s_0' = 0$. Denn wenn die Geschwindigkeitsverteilung der freien Elektronen für jede gegebene Beschleunigung die gleiche ist, so sind notwendigerweise auch ihre Beschleunigungen statistisch unabhängig von ihren Geschwindigkeiten und das gleiche folgt hieraus für die Vereinsbeschleunigungen und -geschwindigkeiten, die ja nur Mittelwerte der Elektronenbeschleunigungen und -geschwindigkeiten sind. Somit ergibt sich aus der letzten Gleichung und (15) mit (2) und (18):

$$\frac{m_0}{m} = \frac{w(0)}{w(s_0')} = e^{b \cdot s_0'^2}. \tag{22}$$

Hiermit erhält man aus (21):

$$\tau^* = 2\tau_0 \cdot e^{b \cdot s_0'^2} \cdot \gamma(s_0') \tag{23}$$

und wegen $\tau^* \leqq \tau$ aus (20):

$$l_k \geqq 2\tau_0 \cdot e^{b \cdot s_0'^2} \cdot \int\limits_{s_0'}^{\infty} \gamma(s')\, ds'. \tag{24}$$

Die mittlere Größe $l_u$ der unteren zwischen $s' = s_0'$ und der $t$-Achse liegenden Teile der von $s' = s_0'$ geschnittenen Wegflächen schätze ich ab als mindestens gleich der eines Trapezes der Höhe $s_0'$, dessen obere und untere Grundlinie die Längen $\tau^*$ und $\tau_0$ haben.

$$l_u \geqq s_0' \cdot \frac{\tau^* + \tau_0}{2}. \tag{25}$$

Diese Schätzung gründet sich auf die Annahmen, daß erstens die mittlere Grundbreite der genannten Wegflächen, die sich ja vor den übrigen durch größere Höhe ($> s_0'$) auszeichnen, mindestens gleich dem Gesamtmittel $\tau_0$ aller Grundbreiten sei, so wie auch die Schnittbreite $\tau \geqq \tau^*$ ist, und daß zweitens der hierdurch entstehende Überschuß von $l_u$ über die Trapezfläche nicht etwa durch überwiegende Einbuchtungen der von der $s'(t)$-Kurve gebildeten Seitengrenzen der betrachteten Wegflächenstücke mehr als aufgehoben werde. Dies letzte ist um so weniger zu erwarten, als die Breitenzunahme mit abnehmender Höhe $s'$ bei den Wegflächenstücken an ihrer oberen Grenze im Mittel größer ist als bei dem Trapez.[1])

---

[1]) Jene ist gleich:

$$-\tau \cdot \frac{d}{ds'}\left(\frac{\gamma(s')}{\gamma(s_0')}\right)_{s'=s_0} \geqq \tau^* \cdot \sqrt{\frac{b}{\pi}}\, e^{-b s_0'^2} \Big/ \gamma(s_0') = 2\tau_0 \cdot \sqrt{\frac{b}{\pi}}.$$

Die Breitenzunahme des Trapezes ist:

$$\frac{\tau_0 - \tau^*}{s_0'} = \frac{\tau_0}{s_0'}\left(1 - 2e^{b s_0'^2} \cdot \gamma(s_0')\right).$$

Da

$$\frac{d}{ds_0'}\left(1 - 2e^{b s_0'^2} \cdot \gamma(s_0')\right) = -4 b s_0' e^{b s_0'^2} \cdot \gamma(s_0') + 2\sqrt{\frac{b}{\pi}} < 2\sqrt{\frac{b}{\pi}}$$

ist, so ist:

$$\left(1 - 2e^{b s_0'^2} \cdot \gamma(s_0')\right) < s_0' \cdot 2\sqrt{\frac{b}{\pi}} \quad \text{und} \quad \frac{\tau_0 - \tau^*}{s_0'} < 2\tau_0\sqrt{\frac{b}{\pi}}.$$

Der gesuchten Differenz zwischen der mittleren Größe $l(s_0') = l_k + l_u$ der von $s' = s_0'$ geschnittenen Wegflächen und der Durchschnittsgröße $l(0) = l_0$ aller ist somit nach (24), (25), (23) und (19) eine untere Grenze gesetzt durch:

$$l(s_0') - l_0 \geqq \tau_0 \left\{ 2 e^{b s_0'^2} \int\limits_{s_0'}^{\infty} \gamma(s')\, ds' + s_0' \cdot e^{b s_0'^2} \cdot \gamma(s_0') + \frac{s_0'}{2} - \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot b}} \right\}.$$

Mittels (17a) findet man¹):

$$\int\limits_{s_0'}^{\infty} \gamma(s')\, ds' = - s_0' \cdot \gamma(s_0') + \frac{e^{-b s_0'^2}}{2\sqrt{b\pi}} \cdot$$

So wird einfacher:

$$l(s_0') - l_0 \geqq \tau_0 \cdot s_0' \{ \tfrac{1}{2} - e^{b s_0'^2} \cdot \gamma(s_0') \}. \tag{26}$$

Hier ist nach (17a)

$$\left. \begin{aligned} e^{b s_0'^2} \cdot \gamma(s_0') &= \sqrt{\frac{b}{\pi}} \int\limits_{s_0'}^{\infty} ds'\, e^{-b(s'^2 - s_0'^2)} \\ &= \sqrt{\frac{b}{\pi}} \int\limits_{0}^{\infty} dx \cdot e^{-b x^2} \cdot e^{-2 b x s_0'} < \tfrac{1}{2} \end{aligned} \right\} \tag{27}$$

außer für $s_0' = 0$, da

$$\sqrt{\frac{b}{\pi}} \int\limits_{0}^{\infty} dx\, e^{-b x^2} = \tfrac{1}{2} \text{ ist.}$$

Also gilt für jedes $s_0' > 0$:

$$l(s_0') - l_0 \to \infty \text{ mit } \tau_0 \to \infty \text{ und nur mit } \tau_0 \to \infty. \tag{28}$$

Dies letzte erhellt daraus, daß mit $l(s_0') - l_0 \to \infty$ bei endlichem $\tau_0$ nach (19) nur $l(s_0')$ aber nicht $l_0$ unendlich würde. Die von $s' = s_0'$ geschnittenen Wegflächen müßten also im Grenzfalle ihre unendliche Größe durch unendliche Seltenheit ausgleichen. Daher müßte ihre durchschnittliche Breite $\tau$ in der Höhe $s_0'$ unendlich sein, weil ja die Gesamtbreite aller Wegflächen in endlicher Höhe $s_0'$ nicht gegen die gesamte Grundbreite verschwinden kann. Trotzdem bliebe der Mittelwert $\tau^*$ der einzelnen „Schnittstrecken" von $s' = s_0'$ nach (23) endlich. Die Geschwindigkeit $s'$ müßte, einmal größer als $s_0'$ geworden, im Durchschnitt unendlich oft um $s_0'$ hin und her

---

1) Vgl. Anm. 1 zu S. 418.

schwanken bevor sie ihre Richtung umkehrte, ein bei der Entstehung von $s'$ als Mittelwert zahlreicher Elektronengeschwindigkeiten auch als Grenzfall gänzlich ausgeschlossenes Verhalten.

§ 8. Die Ergebnisse der letzten Paragraphen verbinden, wie sich noch zeigen wird, die Schwankungsdauer $\tau_0$ nicht unmittelbar mit dem mittleren Vereinswege $L(s_0')$, sondern mit einem begrifflich davon verschiedenen „Schnittmittel“ $\widehat{L}(s_0')$ der Vereinswege. Der Unterschied der beiden Mittelwerte liegt in der Verteilung der anfänglichen Beschleunigungsbeträge der zum Mitteln benutzten Elektronenvereine. $L(s_0')$ ist nach (5) das (von 0 bis $\infty$ erstreckte) Zeitintegral über die mittlere Geschwindigkeit $\mu \cdot s_0'$ unendlich vieler gleichartiger und voneinander unabhängiger Elektronenvereine, deren Geschwindigkeiten $s'$ sich zur Zeit $t = 0$ zufällig in dem Wertbereiche $s_0'$ bis $s_0' + ds_0'$ befinden, während die hierdurch bedingte Verteilung ihrer Anfangsbeschleunigungen nach § 2 übereinstimmt mit der zeitlichen Verteilung der Beschleunigungen eines selbständigen Vereins in den Zeitelementen, während deren seine Geschwindigkeit zwischen den Werten $s_0'$ und $s_0' + ds_0'$ liegt; das ist die Beschleunigungsverteilung, die dem Mittelwerte $\overline{\left| s'' \right|}_{s_0'}$ in § 7 zugrunde gelegt ist. In $\widehat{L}(s_0')$ ist nun, bei im übrigen gleicher Bestimmung, die Verteilung der Anfangsbeschleunigungen statt der genannten zeitlichen oder kanonischen, diejenige, die sich an der Gesamtheit der Schnittpunkte von $s' = s_0'$ mit der $s'(t)$-Kurve vorfindet und die für $s_0' = 0$ zur Bildung des Schnittmittels $\widehat{\left| s'' \right|}_0$ in § 4, Gl. (12a) benutzt ist. Sie unterscheidet sich von jener, wie schon früher [§ 6, Ableitung von (16)] bemerkt wurde, durch das verhältnismäßig stärkere Gewicht der größeren Beschleunigungsbeträge in ihr, ist aber aber ebenfalls symmetrisch bezüglich des Wertes Null von $s''$. Es kann also $\widehat{L}(s_0')$ mittels der $s'(t)$-Kurve bestimmt werden als das von Null bis Unendlich zu erstreckende Zeitintegral über eine von $s_0'$ zu Null abfallende Geschwindigkeit $\widehat{\mu} \cdot s_0'$, die zu jeder Zeit $t$ das Mittel aller Werte $s'(t_r + t)$ ist, die um $t$ später als einer der Werte $s'(t_r) = s_0'$ sind. Geometrisch stellt $s_0' \cdot \widehat{\mu}$ die mittlere Ordinate aller an den Schnittpunkten $t_r$ von $s'(t)$ mit $s' = s_0'$ beginnenden und längs der $t$-Achse um $-t_r$ verschobenen Endabschnitte der $s'(t)$-Kurve dar.

Wegen der Symmetrie der Verteilung der Anfangsbeschleunigungen um den Wert Null, die sowohl bei den zur Bildung von $L$, wie bei den für den Mittelwert $\widehat{L}$ benutzten durchweg gleichbeschaffenen Elektronenvereinen[1]) besteht, kann man sich diese in beiden Fällen restlos zu je zweien oder mehreren zu zwei- oder mehrmals so großen natürlich wieder selbständigen (§ 1) und untereinander gleichartigen Elektronenvereinen so zusammengefaßt denken, daß die Anfangsbeschleunigungen dieser neuen Vereine durchweg gleich Null sind, während die mittlere Geschwindigkeit und mit ihr der mittlere Weg $L$ bzw. $\widehat{L}$ in beiden Fällen dieselben geblieben sind. Da hiernach $L$ und $\widehat{L}$ an Vereinen ermittelt werden können, die sich nur durch ihre Teilbarkeit in selbständige Untervereine mit größeren oder kleineren, aber stets zur (algebraischen) Summe Null sich ergänzenden Anfangsbeschleunigungen unterscheiden, so werde angenommen, daß trotz ihrer verschiedenen Bildungsart

$$\widehat{L}(s_0') = L(s_0') \tag{29}$$

sei.[2]) Es braucht hiernach nur $\widehat{L}$ mittels der früheren Abschätzungen von $l$ bestimmt zu werden.

§ 9. Es seien $l_1, l_2, \ldots$ die aufeinanderfolgenden abwechselnd über und unter der $t$-Achse liegenden Wegflächen eines der oben erwähnten mit $t = t_r$ $(s'(t_r) = s_0)$ beginnenden Endabschnitte der $s'(t)$-Kurve oder nach der Verschiebung um $-t_r$ die Wegflächen einer mit der Anfangsordinate $s_0'$ bei $t = 0$ beginnenden Kurve

$$\sigma_r(t) = s'(t + t_r). \tag{30}$$

Die Wegflächen $l_\lambda$ seien abwechselnd positiv und negativ gerechnet, so daß sie auch dem Vorzeichen nach die in der $+\,s$-Richtung zurückgelegten Einzelwege darstellen. Die erste $l_1$ ist wegen $s_0' > 0$ positiv und vor den folgenden dadurch ausgezeichnet, daß sie mit der Ordinate $s_0'$ statt 0 beginnt.

---

[1]) Auch zur Ermittelung von $\widehat{L}$ darf man natürlich die Geschwindigkeitskurven beliebig vieler Vereine heranziehen.

[2]) Für das Folgende reicht es offensichtlich hin, wenn:

$$L \to \infty \quad \text{mit} \quad \widehat{L} \to \infty .$$

In die Zeit 0 bis $T$ mögen von $l_1$, $l_2$ usw. die Teile $\lambda_1$, $\lambda_2$ usw. fallen. Hinter der durch $t = T$ geschnittenen Wegfläche sind also die Teile $\lambda_h$ gleich Null und vor ihr gleich den $l_h$. Der bis zur Zeit $T$ im ganzen zurückgelegte Weg ist gleich $\sum_{1}^{\infty}{}^{h} \lambda_h$. Mittelt man jetzt über alle $\sigma_r(t)$-Kurven $r = 1, 2, 3, \ldots$ und läßt dann $T$ unendlich werden, so erhält man nach § 8

$$\widehat{L}(s_0') = \lim_{T \to \infty} \sum_{1}^{\infty}{}^{h} \widehat{\lambda}_h, \tag{31}$$

wo die $\widehat{\lambda}_h$ die Mittelwerte der $\lambda_h$ bezeichnen.[1] Mit wachsendem $h$ nehmen für jedes $T$ die Beträge der $\widehat{\lambda}_h$, die natürlich von $T$ abhängen, immer mehr ab, weil ein immer größer werdender Teil der $\lambda_h$ gleich Null ist.

Sondert man das erste Glied der Summe aus und benutzt (29) so erhält man

$$L(s_0') = \lim_{T \to \infty} \widehat{\lambda}_1 + \lim_{T \to \infty} \sum_{2}^{\infty}{}^{h} \widehat{\lambda}_h.$$

Der Grenzwert, dem $\widehat{\lambda}_1$ mit $T \to \infty$ zustrebt, ist der Mittelwert aller hinter $t = t_r$ gelegenen Teile der von $s' = s_0'$ geschnittenen Wegflächen. Wegen der Gleichwertigkeit der $+t$- und $-t$-Richtung sind aber im Mittel diese Teile gleich den vor $t = t_r$ gelegenen Resten der Wegflächen und daher

$$\lim_{T \to \infty} \widehat{\lambda}_1 = \tfrac{1}{2}\, l(s_0')$$

und

$$L(s_0') = \tfrac{1}{2}\, l(s_0') + \lim_{T \to \infty} \sum_{2}^{\infty}{}^{h} \widehat{\lambda}_h. \tag{32}$$

Die hier rechts stehende Summe kann für endliche Zeiten $T$ von $s_0'$ erstens dadurch abhängen, daß mit $s_0'$ die mittlere Zeit des Beginns der zweiten Wegfläche sich ändert und mit ihr für diese und jede folgende Wegfläche auch die Wahrscheinlichkeit, ganz oder zum Teil außerhalb des in den $\widehat{\lambda}_h$ allein berücksichtigten Zeitbereiches 0 bis $T$ zu liegen. Diese Abhängigkeit muß aber mit $T \to \infty$ verschwinden. Zweitens wäre es an sich denkbar, daß auf eine Wegfläche von gegebener Mindesthöhe $s_0'$ und daher mehr als durchschnittlicher Größe, wie hier die erste, von der $\lambda_1$ abgeschnitten ist, wieder eine im Mittel ihres Betrages nach der einen oder anderen Seite vom Gesamtdurchschnitt abweichende Wegfläche folge.[1]

---

[1] Eigentlich ist der Mittelwert der Summe zu nehmen. Doch bei der sicheren Konvergenz von $\Sigma \lambda_h$ für jedes endliche $T$ darf gliedweise gemittelt werden.

Bei der Entstehung der Vereinsbewegung als Mittel aus der Bewegung ungeheuer vieler größtenteils voneinander unabhängiger Elektronen, deren einzelne Geschwindigkeits- und Beschleunigungskomponenten während einer Schwankungsdauer $\tau_0$ des Vereins ihr Vorzeichen durchschnittlich sehr oft umkehren, ist jedoch ein solcher Einfluß des Betrags einer Wegfläche auf den der folgenden oder des Ausschlags der Vereinsbewegung nach der einen Richtung auf den darauf folgenden Ausschlag in entgegengesetzter Richtung keineswegs zu erwarten.

Es ist daher anzunehmen, daß

$$\lim_{T\to\infty} \sum_{2}^{\infty}{}^{h}\, \widehat{\lambda}_h \quad \text{unabhängig von } s_0' \tag{33}$$

ist Hiermit folgt aus (32) sofort

$$L(s_0') - L(0) = L(s_0') = \tfrac{1}{2}\{l(s_0') - l_0\}. \tag{34}$$

Denn $L(0)$ ist als mittlerer Vereinsweg mit der Anfangsgeschwindigkeit Null gleich Null.[2]

Die Bedingung (28) für $\{l(s_0') - l_0\} \to \infty$ überträgt sich somit unmittelbar auf $L(s_0')$ [3] und nach § 2 auf $\varkappa$. Also folgt, das frühere in § 5 ausgesprochene Ergebnis bestätigend und ergänzend:

$$\varkappa \to \infty, \text{ wenn } \tau_0 \to \infty \text{ und nur wenn } \tau_0 \to \infty. \tag{35}$$

§ 10. Diesen Satz (35) findet man nochmals bestätigt, wenn man der Berechnung von $\varkappa$ statt der Gleichung (1b) —

---

[1] Wenn die mittleren Beträge abwechselnd größer und kleiner als das Gesamtmittel wären, würde $L(s_0')$ noch größer sein als berechnet, weil gerade alle negativen Einzelwege unter dem Durchschnittsbetrage bleiben würden.

[2] Nach (32) ist demnach:

$$\lim_{T\to\infty} \sum_{2}^{\infty}{}^{h}\, \widehat{\lambda}_h = - l_0/2\,.$$

[3] Hierzu genügt es, daß $\{l(s_0') - l_0\}/L(s_0')$ mit $\tau_0 \to \infty$ nicht unendlich wird.

oder der nur in der Form von ihr abweichenden (1a) — die Gleichung (1c) zugrunde legt. Für die in (1c) auftretende Ableitung $\left(\frac{\partial L_\infty}{\partial s'}\right)_{s'=0}$ läßt sich aus (34) und der Abschätzung (26) von $l(s_0') - l_0$ wegen des Zeichens $>$ in dieser nichts entnehmen. Dagegen kann man die genannte Ableitung leicht auf eine andere Weise und zwar ganz unabhängig von den Überlegungen des § 7 soweit wie nötig bestimmen.

Es sei nämlich $h(s_0') \cdot ds_0'$ die Zahl der relativen Maxima mit der Höhe $s_0'$ bis $s_0' + ds_0'$, welche die $s'(t)$-Kurve durchschnittlich in der Zeit $2\tau_0$ hat, so gibt es in dieser Zeit im Mittel $h(0) \cdot ds_0'$ Maxima, deren Höhe zwischen 0 und $ds_0'$ liegt. Jedes von diesen gehört einer positiven Wegfläche an, die im Mittel klein von höherer Ordnung als $ds_0'$ ist. Die mittlere Größe $l(ds_0')$ der übrigen von $s' = ds_0'$ geschnittenen Wegflächen mit ihrer durchschnittlichen Anzahl $(1 - h(0) \cdot ds_0')$ in der Zeit $2\tau_0$ malgenommen muß daher bis auf kleine Größen zweiter Ordnung gleich der gesamten durchschnittlich in der Zeit $2\tau_0$ über der $t$-Achse liegenden Wegfläche sein, d. h.:

$$(1 - h(0) \cdot ds_0') \cdot l(ds_0') = l_0,$$

oder

$$\left(\frac{\partial l}{\partial s_0'}\right)_{s_0'=0} = l_0 \cdot h(0).$$

Folglich ist nach (34) und dem Ausdrucke (19) in § 6 für $l_0$, der allein aus der Verteilungsfunktion $w(s')$ Gleichung (2) abgeleitet ist:

$$\left(\frac{\partial L}{\partial s'}\right)_{s'=0} = \frac{\tau_0}{2} \cdot \frac{h(0)}{\sqrt{\pi \cdot b}} \quad \text{mit (18)} \quad b = \frac{N^2 \cdot m}{N_f \cdot 2kT}.$$

Ginge man hier unmittelbar zu unendlich großen Elektronenvereinen über $(N \rightarrow \infty)$, so würde rechts sowohl der Nenner als auch wegen der Häufung aller Geschwindigkeiten $s'$ auf den Wert Null nach (2) im Zähler $h(0)$ unendlich.[1] Von dieser Schwierigkeit wird man frei mittels der in § 5, S. 416, Anmerk. 1) angegebenen Umeichung der (räumlichen) Strecken, bei der $s'$ in $\sqrt{b} \cdot s' = r'$ und $\partial L / \partial s'$ in sich selbst übergehen und die Verteilungsfunktion $w_r(r') = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r'^2}$ unabhängig von $N$ wird. Die Anzahl $h\, d s'$ der Maxima im Bereiche $d s'$ ist gleich ihrer Anzahl $h_r\, d r'$ im Bereiche $d r' = \sqrt{b}\, d s'$. So wird:

---

[1] Da im Durchschnitt in die Zeit $2\tau_0$ mindestens ein Maximum $(> 0)$ von $s'(t)$ fällt, so ist $\int\limits_0^\infty h(s')\,ds' \geqq 1$.

$$\left(\frac{\partial L}{\partial s'}\right)_{s' = 0} = \frac{\tau_0}{2 \sqrt{\pi}} \cdot h_r(0), \tag{36}$$

wo jetzt für $h_r(0)$ kein Grund vorliegt mit $N$ unendlich zu werden. Ebensowenig ist $h_r(0) = 0$ zu erwarten, vielmehr anzunehmen, daß $h_r(0)$ der Höchstwert von $h_r$ ist, da mit $|r'| \rightarrow \infty$ jedenfalls $h_r$ zusammen mit $w_0$ gegen Null strebt.

Auch dieser Weg führt also wie behauptet zu (35).

Einer physikalischen Deutung wird der Satz (35), wie das Folgende zeigt, leicht zugänglich, wenn man an die Stelle der Bedingung $\tau_0 \rightarrow \infty$ die nach § 5 vollkommen gleichwertige $\mu_0'' \rightarrow 0$ oder auch $s_0' \cdot \mu_0'' \rightarrow 0$ setzt. So ausgedrückt, ist das Ergebnis der bisherigen Betrachtungen:

(37) $\varkappa \rightarrow \infty$, *wenn* $s_0' \cdot \mu_0'' \rightarrow 0$ *für alle endlichen* $s_0'$ *und nur dann,*

oder in Worten: *Die elektrische Leitfähigkeit* $\varkappa$ *wird dann und nur dann unendlich, wenn die zweite zeitliche Ableitung der im gegebenen Wertbereiche* $d s_0'$ *befindlichen Geschwindigkeitskomponente* $s'$ *eines selbständigen Elektronenvereins im (kanonischen) Mittel verschwindet.*

## II. Physikalische Deutung der gefundenen Bedingung. Anwendungen.

### 1. Wirkung des elektrischen Feldes. Einspringen von Leitungselektronen in geschlossene Quantenbahnen.

§ 11. Den Mittelwert $s_0' \cdot \mu_0''$, auf den für die Supraleitfähigkeit nach dem obigen alles ankommt, erhält man, indem man zunächst das Mittel der ersten zeitlichen Ableitungen aus den $s$-Komponenten der Beschleunigungen, oder zweiten Ableitungen der Geschwindigkeiten, aller einzelnen Elektronen eines Vereins mit der Geschwindigkeit $s' = s_0'$ bildet und dann noch einmal über hinreichend viele mit dem ersten gleichbeschaffene und im gleichen Geschwindigkeitsbereiche $d s_0'$ befindliche Vereine mittelt. Die zweite Mittelung hat nur die zufälligen Abweichungen der bei der ersten erhaltenen Werte vom Gesamtmittel auszugleichen, und kann leicht mit dieser zu einer Mittelung über die Leitungselektronen aller Vereine $s' = s_0'$ zusammengefaßt werden.

Auf ein beliebiges Elektron mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ wird von dem „äußeren“, d. h. nicht von dem Elektron selbst herrührenden elektrischen Felde $\mathfrak{e}'$ und magnetischen Felde $\mathfrak{h}'$ die Kraft

$$-e\left(\mathfrak{e}' + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\,\mathfrak{h}]\right)$$

ausgeübt. Die von ihr erzeugte Beschleunigung ist bei den kleinen hier in Betracht kommenden Geschwindigkeiten $\mathfrak{v}$ gleich

$$\dot{\mathfrak{v}} = -\frac{e}{m}\left(\mathfrak{e}' + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\,\mathfrak{h}']\right). \tag{38}$$

Von der $s$-Komponente $\dot{\mathfrak{v}}_s$ der Beschleunigung werde zunächst nur der erste, „elektrische“ Teil

$$\dot{\mathfrak{v}}_s' = -\frac{e}{m}\mathfrak{e}_s' \tag{39}$$

berücksichtigt, gegen den wegen $\frac{|\mathfrak{v}|}{c} < 1$ der zweite „magnetische“ Teil jedenfalls klein ist. Die totale zeitliche Ableitung von $\dot{\mathfrak{v}}_s'$ ist, wenn $x$ und $y$ zwei zu $s$ und zueinander senkrechte Richtungen bezeichnen:

$$\ddot{\mathfrak{v}}_s' = -\frac{e}{m}\left(\frac{\partial\,\mathfrak{e}_s'}{\partial\,s}\mathfrak{v}_s + \frac{\partial\,\mathfrak{e}_s'}{\partial\,x}\mathfrak{v}_x + \frac{\partial\,\mathfrak{e}_s'}{\partial\,y}\mathfrak{v}_y + \frac{\partial\,\mathfrak{e}_s'}{\partial\,t}\right).$$

Das Mittel hieraus, gebildet über die Elektronen unendlich vieler Vereine $s' = s_0'$ ist also der von den elektrischen Kräften herrührende Teil, $s_0' \cdot (\mu_0'')_e$, von $s_0' \cdot \mu_0''$:

$$s_0' \cdot (\mu_0'')_e = -\frac{e}{m}\left(\overline{\frac{\partial\,\mathfrak{e}_s'}{\partial\,s}\mathfrak{v}_s} + \overline{\frac{\partial\,\mathfrak{e}_s'}{\partial\,x}\mathfrak{v}_x} + \overline{\frac{\partial\,\mathfrak{e}_s'}{\partial\,y}\mathfrak{v}_y} + \overline{\frac{\partial\,\mathfrak{e}_s'}{\partial\,t}}\right).$$

Das in die eingeklammerten Mittelwerte der rechten Seite mit seinen Ableitungen eingehende Feld $\mathfrak{e}'$ ist natürlich für jedes Elektron ein anderes, nämlich immer das von allen übrigen Ladungen erzeugte Feld, und zwar am (Mittelpunkts)orte des jeweiligen Elektrons.

Der letzte der eben genannten Mittelwerte verschwindet, weil der Zustand des betrachteten Leiters dauernd gleich bleibt. Ferner folgt aus der in § 1 erwähnten statistischen Unabhängigkeit der Elektronengeschwindigkeit von der auf das Elektron wirkenden Kraft die gleiche Unabhängigkeit der Elektronengeschwindigkeit von den Ableitungen von $\mathfrak{e}'$. Denn diese sind von der Kraft oder, was hier auf dasselbe hinauskommt, von dem elektrischen Felde keineswegs statistisch unabhängig, sondern (nach dem Coulombschen Gesetze) im stärkeren Felde durchschnittlich ebenfalls dem Betrage nach größer, und eine statistische Abhängigkeit von ihnen zöge mit Notwendigkeit eine solche von $\mathfrak{e}'$ und der Kraft nach sich. Es sind demnach die bei irgendwie gegebenen Werten von

$$\frac{\partial \mathfrak{e}_s'}{\partial s'}, \quad \frac{\partial \mathfrak{e}_s'}{\partial x}, \quad \frac{\partial \mathfrak{e}_s'}{\partial y}$$

genommenen Teilmittel von $\mathfrak{v}_s$, $\mathfrak{v}_x$, $\mathfrak{v}_y$ stets gleich den Gesamtmitteln, $\bar{\mathfrak{v}}_s = s_0'$, $\bar{\mathfrak{v}}_x = \bar{\mathfrak{v}}_y = 0$, und daher:

$$\overline{\frac{\partial \mathfrak{e}_s'}{\partial s}\,\mathfrak{v}_s} = s_0' \cdot \overline{\frac{\partial \mathfrak{e}_s'}{\partial s}}, \qquad \overline{\frac{\partial \mathfrak{e}_s'}{\partial x}\,\mathfrak{v}_x} = \overline{\frac{\partial \mathfrak{e}_s'}{\partial y}\,\mathfrak{v}_y} = 0$$

und

$$s_0' \cdot (\mu_0'')_e = -\frac{e}{m} \cdot s_0' \cdot \overline{\frac{\partial \mathfrak{e}_s'}{\partial s}}.$$

Bei der vorausgesetzten (inneren) Isotropie[1] des Leiters ist aber

$$\overline{\frac{\partial \mathfrak{e}_s'}{\partial s}} = \frac{1}{3}\overline{\left(\frac{\partial \mathfrak{e}_s'}{\partial s} + \frac{\partial \mathfrak{e}_x'}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{e}_y'}{\partial y}\right)} = \frac{4\pi}{3} \cdot \overline{\varrho'},$$

wo $\varrho'$ *die Dichte der fremden Ladung am Ort* eines Leitungselektrons und $\overline{\varrho'}$ das über alle Elektronen genommene Mittel von $\varrho'$ bezeichnet.

So wird[2]):

$$(\mu_0'')_e = -\frac{4\pi}{3} \cdot \frac{e}{m} \cdot \overline{\varrho'}. \tag{40}$$

---

[1] Wegen der eben erwähnten statistischen Unabhängigkeit von Feld und Geschwindigkeit sind für $\mathfrak{e}'$ und seine Ableitungen bei $\bar{\mathfrak{v}}_s = s_0' > 0$ oder $< 0$ alle Richtungen genau so gleichberechtigt wie bei $\bar{\mathfrak{v}}_s = 0$.

[2] Die Relativitätstheorie würde hier nur zu der Ruhmasse $m$ einen von der mittleren Elektronengeschwindigkeit abhängenden Faktor hinzufügen, der für das Weitere ganz belanglos und nahezu gleich 1 ist. Die Einflüsse der verschiedenen Geschwindigkeits- und Beschleunigungsrichtungen der Elektronen hätten sich beim Mitteln herausgehoben. Im übrigen wäre es nach der Relativitätstheorie allein sinngemäß, statt mit der Geschwindigkeit in der $s$-Richtung und ihren Ableitungen mit der Bewegungsgröße und ihren Ableitungen zu rechnen. Man müßte demgemäß auch die Begriffe der Stromstärke und Leitfähigkeit anders als üblich bestimmen, und hätte statt der Geschwindigkeitsverteilungsgesetze (formgleiche) Impulsverteilungsgesetze. Vgl. F. Jüttner, Ann. d. Phys. 34. S. 856. 1911 und Verfasser, Phys. Zeitschr. 23. 1924.

§ 12. Diese Gleichung besagt folgendes: $(\mu_0'')_e$ und damit nach (37) der von den elektrischen Kräften herrührende Leitungswiderstand ist gleich Null, wenn die Leitungselektronen in keine anderen Ladungen eindringen, d. h. $\overline{\varrho'} = 0$. Sind dagegen Leitungselektronen im Innern fremder Ladungen anzutreffen, so hat man, wenn unter diesen die positiven überwiegen, $\overline{\varrho'} > 0$, den gewöhnlichen Fall $\mu_0'' < 0$ eines endlichen (positiven) Widerstandes. Überwiegt jedoch die negative fremde Ladungsdichte, $\overline{\varrho'} < 0$, so tritt der im früheren ausgeschlossene Fall ein, daß $\mu_0'' > 0$ ist und nach (8) (§ 3) die mittlere Vereinsgeschwindigkeit $s_0' \cdot \mu$ vom Anfangswerte $s_0'$ aus zunächst zunimmt statt abzunehmen, eine Art negativen Widerstandes. Nun sind ja, soviel man weiß, die Elektronen selbst die einzigen Träger negativer Ladungen und ein Eindringen der Leitungselektronen in andere Elektronen oder ineinander durchaus nicht anzunehmen. Zudem verlöre in diesem Falle der zur Ableitung von (40) benutzte Ansatz $-e \cdot e'$ für die von den fremden Ladungen auf ein Elektron ausgeübte Kraft seine Gültigkeit, da er streng genommen das Elektron als punktförmig voraussetzt. Immerhin muß es doch rein logisch erlaubt sein, die Gleichung (40) auf das Eindringen der Leitungselektronen in andere sie an Ausdehnung weit genug übertreffende Ladungen anzuwenden. Dabei verliert die oben gezogene Folgerung aber auch alles Überraschende. Denn im Innern fremder negativer Ladungen liegen die Höchstwerte der potentiellen Energie des Elektrons. Der Anstieg zu ihnen in beliebiger Richtung wird stetig flacher, der Abstieg steiler, eine Verzögerung des Elektrons in seiner Bewegungsrichtung nimmt im Mittel ab, eine Beschleunigung zu.

Als wirklich kommt indessen, wie gesagt, nur der entgegengesetzte Fall in Betracht, daß nicht nur überwiegend, sondern ausschließlich die Gebiete positiver Ladungsdichte den Leitungselektronen zugänglich sind. In ihnen hat die potentielle Energie des Elektrons ihre Minima, es sind nur dieses die Orte stabilen Gleichgewichts, in dessen Nähe seine Beschleunigung im Durchschnitt abnimmt und seine Verzögerung wächst. Nur durch das Eindringen in solche Gebiete kann nach Gleichung (40), die jetzt wohl verständlich ist, $(\mu_0'')_e$ negativ werden und so ein Leitungswiderstand entstehen.

Nun wäre nach der klassischen statistischen Dynamik, der zufolge die Wahrscheinlichkeit einer Lage mit der (potentiellen) Energie $\varepsilon$ bekanntlich proportional zu

$$e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \tag{41}$$

ist, ein Eindringen der Leitungselektronen in positive Ladungen, die ja in einem ungeladenen Leiter mit freien Elektronen niemals sämtlich „besetzt“ sein können — wohl in keinem Falle und gewiß nicht, wie man leicht übersieht, etwa durch hinreichende Kleinheit der positiven Ladungen zu vermeiden.[1])

§ 13. Aber gerade diese Frage des Eindringens der Elektronen in positive Ladungen ist eine von denen, welche die Statistik der Quantentheorie im Widerspruche zu der klassischen Statistik entscheidet. Beim Rutherford-Bohrschen Atommodell ist die nach (41) wahrscheinlichste aller Lagen, die im Innern des Atomkerns den Elektronen schlechterdings „verboten“, obwohl man im übrigen die Wahrscheinlichkeitsverhältnisse der Quantenbahnen nach (41) berechnet.

Schließen wir uns dieser durch den Erfolg gerechtfertigten Auffassung an und denken uns die Atome und Moleküle des betrachteten Leiters gemäß den Bohrschen Vorstellungen gestaltet, so ist trotzdem, auch wenn man wie bisher die auf noch freie Elektronen wirkende Kraft gleich $-e \cdot \mathfrak{E}$ setzt und von magnetischen Kräften absieht, nicht etwa auf ein unbedingtes Verschwinden des elektrischen Widerstandes aus (40) zu schließen. Denn die Stelle der positiven Ladungen als Gleichgewichtslagen der Leitungselektronen nehmen jetzt die geschlossenen Quantenbahnen ein, in die sie, unbekannt wie, aber jedenfalls nicht allein unter der Wirkung elektrostatischer Kräfte eintreten können. Während jedoch positive Ladungen, wenn überhaupt, so allen Elektronen zugänglich sind und offensichtlich die langsamsten am leichtesten einfangen, trifft dies für Quantenbahnen anscheinend nicht zu. Vielmehr legen die bekannten Versuche von Franck und anderen Forschern über Zusammenstöße freier Elektronen mit Molekülen des Quecksilberdampfes und anderer

---

1) Ist $r$ der Radius der (kugelförmigen) Ladung, so ist ihr Gebiet zwar $\sim r^3$, aber die Wahrscheinlichkeit dieses Gebietes ist mindestens $\sim r^3 \cdot e^{\mathrm{Const}/r}$ (Const $> 0$) und strebt stark gegen $\infty$, wenn $r \to 0$.

Gase die Vorstellung nahe, daß auch im Innern eines Leiters ein freies Elektronen nur bei einem bestimmten Mindestmaße seiner kinetischen Energie in (geschlossene) Quantenbahnen der Körpermoleküle eindringen können. Unter dieser Annahme erscheint das Vorkommen der Supraleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen und verschwindender kinetischer Energie der freien Elektronen als fast selbstverständlich und gewiß nicht als unerwartet. Erinnert man sich indessen, daß nach der bewährten Deutung der angeführten Beobachtungen die kinetische Energie des freien Elektrons nicht eigentlich zum Eindringen in die Quantenbahn, sondern zur Beförderung eines bereits gebundenen Elektrons in eine Bahn von größerer Energie gebraucht wird, während an sich die Energiestufe jeder Bahn unter der des freien Elektrons liegt und daß schließlich die Größenordnung der hier vorkommenden Anregungsenergien eine höhere ist als die der thermischen Bewegungsenergie eines freien Elektrons bei tiefen Temperaturen, so wird man es doch wohl als angebracht, wenn auch vielleicht wegen der unbekannten und von den Versuchsbedingungen abweichenden Verhältnisse im Innern eines metallischen Leiters nicht als unbedingt nötig erachten, noch eine zweite Möglichkeit für die Erklärung der Supraleitfähigkeit im Auge zu behalten. Ich meine die Möglichkeit, daß bei hinreichend tiefer Temperatur des Leiters alle (an sich erreichbaren) geschlossenen Quantenbahnen der Moleküle fest besetzt und aus diesem Grunde den freien Elektronen unzugänglich sind und daß etwa erst wenn die Wärmeschwingungen der Moleküle eine gewisse Stärke erreicht haben, gebundene Elektronen durch sie befreit und so ihre Stellen den bisher freien Elektronen geöffnet werden.

Vor der weiteren Erörterung dieser Möglichkeiten soll aber erst der bisher außer acht gelassene Einfluß des magnetischen Feldes und der Grenze des Leiters auf die Leitfähigkeit etwas näher betrachtet werden.

### 2. Wirkung des magnetischen Feldes und der Begrenzung des Leiters.

§ 14. Zu dem entscheidenden Mittelwerte $s_0' \mu_0''$ von $\ddot{\mathfrak{v}}_s$ liefert das magnetische Feld $\mathfrak{h}'$ nach (38) den Beitrag

$$(42)\quad s_0' \cdot (\mu_0'')_m = -\frac{e}{m\,c}\,\overline{\frac{d}{d\,t}\,[\mathfrak{v}\,\mathfrak{h}']_s} = -\frac{e}{m\,c}\left\{\overline{[\dot{\mathfrak{v}},\mathfrak{h}']_s} + \overline{\left[\mathfrak{v},\frac{d\,\mathfrak{h}'}{d\,t}\right]_s}\right\},$$

der zu dem Anteile $s_0' \cdot (\mu_0'')_e$ einfach zu addieren ist:

$$\mu_0'' = (\mu_0'')_e + (\mu_0'')_m . \tag{43}$$

Das Feld $\mathfrak{h}'$ besteht aus drei Teilen: dem Felde der freien Elektronen, dem *ungeordneten* Felde der Körpermoleküle und dem äußeren Felde, das als konstant angenommen werde, einschließlich des von ihm induzierten (geordneten) molekularmagnetischen Feldes. Das magnetische Feld der freien Elektronen kann zu $s_0' \cdot \mu_0''$ einfach deshalb nichts beitragen, weil andernfalls, da nach (40) der Beitrag des elektrischen Feldes für sich gleich Null ist, die Schar der freien Elektronen ihre Bewegung als Ganzes im Widerspruche zum Impulssatze selbst beschleunigen oder selbst verzögern müßte. Um die Wirkung des äußeren und induzierten Magnetfeldes, $\mathfrak{h}_0$, den tatsächlich vorkommenden Verhältnissen entsprechend zu bestimmen, muß man sich den Leiter in den zur Stromrichtung $s$ senkrechten Richtungen $(x, y)$ begrenzt denken. Dann wird durch den Halleffekt[1]) im Mittel die unmittelbare beschleunigende Wirkung des magnetischen Feldes auf die Leitungselektronen wieder aufgehoben. Auf der rechten Seite von (42) verschwindet der Beitrag von $\mathfrak{h}_0'$ zum ersten Gliede der Klammer, das die Beschleunigung enthält, ebenso wie der zum zweiten, in dem die totale zeitliche Ableitung von $\mathfrak{h}_0$ für jedes $\mathfrak{v}$ im Durchschnitt gleich Null ist.

Ein von Null verschiedener Beitrag zu $s_0 (\mu_0'')_m$ kann demnach höchstens von dem ungeordneten molekularmagnetischen Felde erwartet werden. Eine nähere Bestimmung ließ sich bei der Dunkelheit, die über der Wirkung der molekularen Magnetfelder auf die Leitungselektronen noch liegt, nicht allgemein und mit Sicherheit durchführen. Die Entscheidung der Frage kann indessen auch um so eher zurückgestellt werden, als nicht einmal ausgemacht ist, ob die genannte Wirkung in

---

1) Daß im Zustande der Supraleitfähigkeit der vom Halleffekt erzeugte Spannungsunterschied unmeßbar klein sein muß, wie auch die Messungen von Kamerlingh Onnes, Comm. 142b, Tab. V, zeigen, erkennt man, sobald man sich die Flächen gleicher Spannung im Leiter vorstellt. Der *Spannungsunterschied* wird nicht größer als er ohne magnetisches Feld in der Stromrichtung war, auch wenn sich Richtung und Stärke des *Spannungsgefälles* stark ändern.

allen metallischen Leitern vorhanden ist und als andererseits manche Metalle auch bei den tiefsten bisher erreichten Temperaturen nicht supraleitend werden. Ob dies auf Wirkung des molekularmagnetischen Feldes zurückzuführen ist, mag dahingestellt bleiben.

In dem andern bis auf weiteres als durchaus möglich anzusehenden Falle, daß dieser Teil des magnetischen Feldes nichts zu $\mu_0''$ beiträgt, ist also in (43) das ganze magnetische Glied

$$(\mu_0'')_m = 0 \tag{44}$$

und *somit* $\mu_0'' = 0$ sofern nur $(\mu_0'')_e = 0$ ist oder nach § 13 *sofern nur keine freien Elektronen in geschlossene Quantenbahnen ein- und aus ihnen austreten.*

§ 15. Der Einfluß einer seitlichen Begrenzung des betrachteten Leiters, der für die Wirkung des geordneten magnetischen Feldes auf die Elektronenbewegung ausschlaggebend ist, kann im übrigen in der vorliegenden Theorie wohl vernachlässigt werden.

In einem unendlichen geraden zylindrischen Drahte, durch dessen Grenze keine Elektronen fliegen mögen, wirkt die Begrenzung einfach wie ein zu $s$ senkrechtes (unregelmäßiges) Kraftfeld und ändert wegen der statistischen Unabhängigkeit der Elektronengeschwindigkeit von der Kraft (§ 1) weder die Geschwindigkeitsverteilung der einzelnen Elektronen noch die eines Vereins.[1] Die rein kinematische Ableitung der Bedingung für die Supraleitfähigkeit in § 2 bis § 10 gilt unverändert.

Bei der physikalischen Deutung dieser Bedingung mittels (40) ist allerdings in der dieser Gleichung vorangehenden Gleichung

$$\overline{\frac{\partial \mathfrak{e}_s'}{\partial s}} = \frac{1}{3}\left(\overline{\frac{\partial \mathfrak{e}_s'}{\partial s} + \frac{\partial \mathfrak{e}_x'}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{e}_y'}{\partial y}}\right)$$

und nur hier, Isotropie des auf die Elektronen wirkenden Kraftfeldes vorausgesetzt; aber gerade das Glied $\overline{\partial \mathfrak{e}_s'/\partial s}$ der mittleren Divergenz von $\mathfrak{e}'$ wird durch ein zu $s$ senkrechtes

---

[1] Das hindert nicht, daß die Schwankungsdauer und der mittlere Weg eines Vereins in den zu $s$ senkrechten Richtungen viel kleiner sind als in der $s$-Richtung.

Zusatzfeld nicht geändert. Zudem kommt es nur auf die Proportionalität der beiden Glieder der obigen Gleichung an.

Daß die Krümmung der bei den wirklichen Versuchen verwendeten Drähte[1]) und die Art der Zuführung und Abführung der Elektrizität hier nicht in Rechnung gezogen wird, braucht bei der vorausgesetzten Unordnung der Elektronenbewegung kein Bedenken zu erregen.[2])

Dagegen ist es nach der vorliegenden Theorie denkbar, daß bei seitlicher Berührung eines an sich supraleitenden Stoffes mit einem Metalle von nicht verschwindendem Widerstande, die Supraleitfähigkeit durch Elektronendiffusion unterdrückt wird. Als in jedem Falle notwendig erscheint dies aber durchaus nicht, sobald man sich nur vergegenwärtigt, daß die mittlere kinetische Energie der freien Elektronen bei den in Betracht kommenden Temperaturen nur Spannungsunterschiede von wenigen zehntausendsteln Volt überwinden kann und daß in der Regel nur ein sehr kleiner Teil der Elektronen der Grenze des Leiters so nahe ist wie den Körpermolekülen, an die sie bei gewöhnlichem Widerstande ihre Strömungsgeschwindigkeit verlieren würden.[3])

### 3. Eine andere Darstellung des elektrischen Widerstandes. Die Sprungtemperatur.

§ 16. Betrachten wir dem Gesagten gemäß wenigstens bei den Stoffen die supraleitend werden können, das Einspringen freier Elektronen in geschlossene Quantenbahnen der Körpermoleküle als einzige Ursache nicht nur des elektrischen Widerstandes, sondern auch der zeitlichen Abnahme der mittleren

---

[1]) Die Achsenrichtung des Drahtes bleibt natürlich in jedem Querschnitte die $s$-Richtung. Infolge ihrer Veränderlichkeit treten (kleine) Abweichungen der Verteilungsfunktion $w(s')$ von der Form (2) auf. Für die Ableitungen der Supraleitfähigkeitsbedingung in § 2 bis § 10 ist dies, wie man sofort sieht, ganz belanglos, sofern nur die Gleichwertigkeit der $+s$- und der $-s$-Richtung gewahrt bleibt.

[2]) Unter der Annahme geordneter Elektronenbewegung dürften sich supraleitende Stromschlüssel wie der von Kamerlingh Onnes in Comm. 140c, § 9, Fig. 2 wiedergegebene, schwerlich erklären lassen.

[3]) Beobachtet ist (Kamerlingh Onnes, Comm. 133b, § 10), daß Quecksilber in einer Stahlkapillare nicht supraleitend wurde, dagegen wohl ein Zinndraht mit Konstantankern. Das erste kann nach Kamerlingh Onnes auch von einem Sprung im Hg herrühren.

Vereinsgeschwindigkeit $s_0' \cdot \mu$, die ja nach § 5 für $\varkappa = \infty$ konstant wird — statt etwa nur ein divergentes Zeitintegral $L(s_0')$ in (4) zu liefern — so läßt sich der spezifische Leitungswiderstand leicht und übersichtlich durch die Wahrscheinlichkeit ausdrücken, die ein freies Elektron hat in gegebener Zeit gebunden zu werden. Diese Wahrscheinlichkeit ist jedenfalls proportional der Anzahl $\nu$ der zur Aufnahme eines freien Elektrons überhaupt fähigen Quantenbahnen der Raumeinheit und kann im übrigen von dem Betrage $v$ der Geschwindigkeit des Elektrons und weiter von Stoffkonstanten und Zustandsgrößen, z. B. der Temperatur $T$ abhängen. Für die Zeit $dt$ sei sie daher gleich

$$\nu \cdot g(v) \cdot dt \tag{45}$$

gesetzt.

Für die $s$-Komponenten, $\mathfrak{v}_s$, der Geschwindigkeiten der $N_f$ freien Elektronen eines Vereins mit der Geschwindigkeit $s'$ ist in der früheren Arbeit des Verf. (a. a. O., § 10) das Verteilungsgesetz

$$\varphi = \sqrt{\frac{N_f \beta}{\pi (N_f - 1)}}\, e^{-\frac{N_f \beta}{N_f - 1}(\mathfrak{v}_s - s_f')^2} \qquad \left(\beta = \frac{m}{2kT}\right) \tag{46}$$

abgeleitet, in dem $s_f' = \frac{N \cdot s'}{N_f}$ die mittlere Geschwindigkeit der freien Elektronen in der $s$-Richtung bezeichnet. In jeder der beiden zu $s$ senkrechten Richtungen ($x$, $y$) gilt die gewöhnliche **Maxwellsche** Verteilung mit dem Mittelpunkte Null.

Betrachtet man wieder unendlich viele Vereine mit der gleichen Anfangsgeschwindigkeit $s' = s_0'$, so ist die tatsächliche Verteilung der Geschwindigkeiten ihrer sämtlichen freien Elektronen im Anfangsaugenblicke $t = 0$ die durch diese Gesetze gegebene, weicht aber später im allgemeinen von ihr ab weil die Vereinsgeschwindigkeiten selbst verschieden werden. Je größer indessen die Vereine sind, desto geringer wird diese Streuung der Werte von $s'$ und mit desto geringeren Schwankungen folgt auch die einzelne Vereinsgeschwindigkeit $s'$ dem gemeinsamen Mittelwert $s_0' \cdot \mu$ in seinem zeitlichen Abfall. Für hinreichend große Vereine ($N_f \to \infty$), ($(N_f - 1)/N_f \to 1$) gilt demnach dauernd die Geschwindigkeitsverteilung:

$$\Phi = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} \cdot e^{-\beta\left(\mathfrak{v}_s - \frac{N s_0' \mu}{N_f}\right)^2 - \beta \mathfrak{v}_x^2 - \beta \mathfrak{v}_y^2} \tag{46a}$$

und unter der Voraussetzung, daß die

$$N_f \cdot v \cdot g(v) \cdot \Phi \cdot d\mathfrak{v}_x \cdot d\mathfrak{v}_y \cdot d\mathfrak{v}_z \cdot dt$$

freien Elektronen des beliebigen Geschwindigkeitsbereichs

$$d\mathfrak{v}_x \cdot d\mathfrak{v}_y \cdot d\mathfrak{v}_z,$$

die nach (45) in der Zeit $dt$ in Quantenbahnen eintreten, dadurch ihre gerichtete Geschwindigkeit verlieren und durch, natürlich ebensoviele, freiwerdende Elektronen ohne Vorzugsrichtung ihrer Geschwindigkeiten ersetzt werden, ergibt sich für die Abnahme des Mittelwertes $s_0' \mu$ aller $\mathfrak{v}_z$ die Gleichung:

$$(47) \qquad s_0' \cdot \frac{d\mu}{dt} = -\frac{N_f}{N} \cdot v \int\limits_{-\infty}^{\infty} d\mathfrak{v}_x \int\limits_{-\infty}^{\infty} d\mathfrak{v}_y \int\limits_{-\infty}^{\infty} d\mathfrak{v}_z \cdot \Phi \cdot \mathfrak{v}_z \cdot g(v).$$

Nach Potenzen von $N \cdot s_0' \cdot \mu / N_f$ entwickelt ist nach (46a)

$$(46\text{b}) \quad \Phi = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} \left\{ e^{-\beta v^2} + \frac{N}{N_f} \cdot s_0' \cdot \mu \cdot 2\beta \cdot \mathfrak{v}_z \cdot e^{-\beta v^2} + \ldots \right\}$$

Ist die mittlere Geschwindigkeit $N \cdot s_0' \cdot \mu / N_f$ klein gegen den mittleren Betrag von $\mathfrak{v}_z$, so genügen die zwei hingeschriebenen Glieder. Das erste verschwindet bei der Integration wegen des hinzukommenden Faktors $\mathfrak{v}_z$. Das zweite ergibt eingesetzt nach bekannter Umformung des dreifachen Integrales in ein einfaches nach $v$:

$$s_0' \cdot \frac{d\mu}{dt} = -s_0' \cdot \mu \cdot \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \cdot v \cdot \beta^{5/2} \int\limits_0^{\infty} dv \cdot v^4 \cdot g(v) \cdot e^{-\beta v^2}.$$

Hieraus folgt durch Integration, da $\mu(0) = 1$ ist:

$$(48) \quad \mu = e^{-\alpha t} \quad \text{mit} \quad (49) \quad \alpha = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} v \cdot \beta^{5/2} \int\limits_0^{\infty} dv \cdot v^4 \cdot g(v) \cdot e^{-\beta v^2}.$$

Der mittlere Vereinsweg $L$ ist nach (4) berechnet einfach:

$$(50) \qquad L(s_0') = \frac{s_0'}{\alpha}.$$

Die Leitfähigkeit $\varkappa$ oder einfacher den spezifischen Widerstand $\sigma = 1/\varkappa$ findet man am leichtesten mittels (1c). Es ist nach (50):

$$(50\text{a}) \qquad \left(\frac{\partial L_\infty}{\partial s'}\right)_{s'=0} = \frac{1}{\alpha},$$

also:

$$(51)\qquad \sigma = 1/\varkappa = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \cdot \frac{m}{e^2} \cdot \frac{\nu}{n_f} \cdot \int\limits_0^\infty dv\, \beta^{3/2} \cdot v^4 \cdot g(v) \cdot e^{-\beta v^2}$$

$$\text{mit } \beta = \frac{m}{2kT}\,.$$

§ 17. In dieser Gleichung sind die Fehler, die aus der Streichung der Glieder mit höheren Potenzen von $s_0'$ als der ersten in der Entwicklung von $\Phi$ und aus der Vernachlässigung der bei endlichen Vereinen auftretenden Unregelmäßigkeiten der Bewegung entstanden sind, durch den Übergang zu $s' = 0$ und $N_f = \infty$ in (50a) wieder aufgehoben. Soweit gilt der gefundene Ausdruck des elektrischen Widerstandes bei unendlich schwacher E.M.K. also streng.

Dagegen steckt noch eine andere bisher nicht erwähnte kleine Vernachlässigung in ihm. In dem Wahrscheinlichkeitsansatze (45) und später bei der Bestimmung von $d\mu/dt$ in (47) sind die Bindung und das Freiwerden eines Elektrons als Ereignisse betrachtet, deren mittlere Dauer sogar gegen $dt$ verschwindet; denn es sind die Elektronen außer acht gelassen, bei denen einer dieser Vorgänge, die unter der Wirkung nur endlicher Kräfte jedenfalls im Mittel endliche, wenn auch noch so kurze Zeiten beanspruchen, das ganze Zeitelement $dt$ überdauert. Es ist daher in den obigen Rechnungen $dt$ als „makroskopisches" Differential und die Gleichung (48) als makroskopische Darstellung des zeitlichen Abfalls von $\mu$ und der mittleren Geschwindigkeit $s_0'\mu$ anzusehen. Beobachtbare Abweichungen von ihr sind deshalb natürlich nicht zu erwarten.

Mathematisch betrachtet dagegen verschwindet $dt$ auch gegen die Dauer des Bindungs- und des Befreiungsvorgangs der Leitungselektronen und es bleiben die Überlegungen des § 3 in Kraft, denen zufolge die Anfangsrichtung der $s_0'\mu$-Kurve (Fig. 1) der Zeitachse parallel ist. Nach dem Gesagten ist das aber nur eine unmeßbare geringe — wenn auch theoretisch äußerst wichtige — Abweichung von dem aus (48) folgenden Verlaufe der Kurve.

Unter der Annahme, daß die nur makroskopisch bestehende mittlere Verzögerung $-s_0'(d\mu/dt)_{t=0}$ eines Vereins, der ohne äußeres Feld zufällig die Geschwindigkeit $s_0'$ erreicht hat, gleich ist der Verzögerung, der ein äußeres Feld $\mathfrak{E}_s$ durch

Beschleunigung der freien Elektronen die Wage halten muß, um die Geschwindigkeit $s_0'$ dauernd aufrecht zu erhalten, läßt sich der spezifische Widerstand $\sigma$ jetzt auch unabhängig von den Gleichungen (1) berechnen. Die Beschleunigung bzw. mittlere Verzögerung der freien Elektronen ist:

$$-\frac{e}{m}\mathfrak{E}_s = -\frac{N}{N_f}\cdot s_0'\left(\frac{d\mu}{dt}\right)_{t=0},$$

die Stromdichte:

$$i = -e\cdot n_f\cdot s_0'\frac{N}{N_f}$$

und folglich:

$$\sigma = \frac{\mathfrak{E}_s}{i} = -\frac{m}{e^2}\cdot\frac{1}{n_f}\cdot\left(\frac{d\mu}{dt}\right)_{t=0}. \tag{52}$$

Mit dem aus (48) folgenden Werte $-\alpha$ der makroskopischen Anfangsableitung von $\mu$ nach $t$ erhält man so mittels (49) wieder den Ausdruck (51) für $\sigma$ und damit eine Bestätigung der soeben benutzten Annahme. Doch kann man $(d\mu/dt)_{t=0}$ jetzt aus (47) und (46a) oder (46b) auch für Vereinsgeschwindigkeiten $s_0'$ bestimmen, die nicht mehr klein gegen die mittlere Elektronengeschwindigkeit sind, wie vorher vorausgesetzt war. Eine einfache Rechnung ergibt so *für $\sigma$ eine nach Potenzen von $i^2$ fortschreitende Reihe*, also *ein vom Ohmschen abweichendes Widerstandsgesetz*, das aber nur die eine unbekannte Funktion $v\cdot g$ [Gl. (45)] enthält, von der schon das Anfangsglied der Reihe, d. h. der gewöhnliche Ohmsche Widerstand abhängt.

§ 18. Die zwei in § 13 angedeuteten Erklärungsmöglichkeiten der Supraleitfähigkeit lassen sich mittels des Ausdrucks (51) für $\sigma$ leicht gesondert darstellen.

Die erste war, daß unterhalb einer gewissen Grenzgeschwindigkeit $v_0$ der freien Elektronen die Wahrscheinlichkeit gebunden zu werden für sie völlig verschwände. Es müßte in diesem Falle nach (45)

$$g(v) = 0 \quad \text{für} \quad v < v_0$$

sein. Damit würde der letzte Faktor in (51):

$$\int_0^\infty dv\,\beta^{5/2}\cdot v^4\cdot g(v)\cdot e^{-\beta v^2} = \int_{v_0}^\infty dv\,\beta^{5/2}\cdot v^4\cdot g(v)\cdot e^{-\beta v^2},$$

oder wenn man die Integrationsveränderliche $x = \sqrt{\beta} \cdot v$ und die durch

$$k \cdot \Theta = \frac{m}{2} v^2$$

bestimmte Grenztemperatur $\Theta$ einführt:

$$\int_0^\infty dv \cdot \beta^{5/2} \cdot v^4 \cdot g(v) \cdot e^{-\beta v^2} = \int_{\sqrt{\Theta/T}}^\infty dx \cdot x^4 \cdot g\left(\frac{x}{\sqrt{\beta}}\right) \cdot e^{-x^2}.$$

Dies Integral verschwindet, wie man leicht ausrechnet, bei Annäherung der Temperatur $T$ an den Nullpunkt stärker als jede Potenz von $T$, vorausgesetzt, daß die Bindungswahrscheinlichkeit $g$ mit der Geschwindigkeit $v$, wenn überhaupt, so doch nicht schneller ins Unendliche wächst als wieder eine endliche Potenz von $v$, was nicht anzunehmen ist.

Das praktisch völlige Verschwinden des elektrischen Widerstandes bei hinreichend tiefen Temperaturen ließe sich auf diese Weise leicht erklären. Nicht ohne weiteres wäre dagegen sein plötzlicher Anstieg[1]) auf ein sehr großes Vielfaches seines Betrages bei der „Sprungtemperatur" $T_s$ innerhalb eines gegen $T_s$ sehr kleinen Temperaturbereiches zu verstehen. Der entsprechende Anstieg des obigen Integrals bei verhältnismäßig geringer Erniedrigung seiner unteren Grenze würde jedenfalls besondere Annahmen über die Bindungswahrscheinlichkeit $g$ erfordern.

Ungezwungen fügt sich die Sprungtemperatur dagegen der zweiten als möglich bezeichneten Erklärung der Supraleitfähigkeit ein, der zufolge der elektrische Widerstand mit dem Freiwerden eines Teils der bei tieferen Temperaturen durchweg besetzten Quantenbahnen einsetzen sollte. Dies wäre in (51) darzustellen durch ein Anwachsen des vor dem Integrale stehenden Verhältnisses der Anzahl $\nu$ der aufnahmefähigen geschlossenen Quantenbahnen in der Raumeinheit zur Dichte $n_f$ der freien Elektronen. Der plötzliche Anstieg von $\nu$ beim Überschreiten der Sprungtemperatur, auf den es hier ankommt, wird verständlich wenn man sich etwa vorstellt, daß bei dieser Temperatur die thermischen Schwingungen der Moleküle gegeneinander gerade groß genug werden, um ihre äußersten Quantenbahnen ineinander eingreifen und die in ihnen umlaufenden Elektronen sich gegenseitig hinauswerfen zu lassen. Dieser Vorgang kann viel sprunghafter, d. h. an verhältnismäßig weit mehr Stellen zugleich einsetzen als das Auftreten einer bestimmten Grenzgeschwindigkeit bei den freien Elektronen, weil die Moleküle eines festen Körpers im Gegensatz zu den Elektronen ihre Wärmebewegungen im engsten Verbande miteinander ausführen.

---

[1]) Vgl. z. B. die Tabellen in **Kamerlingh Onnes**, Comm. 133 und an anderen Stellen.

### 4. Die Erniedrigung der Sprungtemperatur durch magnetische Felder und durch erhöhte Stromdichte.

§ 19. Bei dem Übergange vom leitenden zum supraleitenden Zustande eines Metalls treten nach den Beobachtungen von Kamerlingh Onnes und seinen Mitarbeitern zwei besonders bemerkenswerte Nebenerscheinungen auf. Die Sprungtemperatur wird herabgesetzt erstens durch Erhöhung der Stromdichte — um einen Betrag, der dieser ungefähr proportional ist, und anscheinend mit der thermischen Isolierung des Leiters stark ansteigt[1]) — und zweitens durch ein äußeres Magnetfeld.

Eine Wirkung der letztgenannten Art ergibt sich aus der vorgetragenen Auffassung der Supraleitfähigkeit mit Notwendigkeit. Denn nach der Quantentheorie werden durch ein äußeres Magnetfeld die Energiestufen der Quantenbahnen je nach der Lage dieser mehr oder weniger erhöht oder erniedrigt und dadurch jedenfalls auch die Bahnen selbst teils vergrößert, teils verkleinert. Das muß, gleichgültig ob die Erreichbarkeit der Bahnenergiestufe für die freien Elektronen oder die gegenseitige Störung der Bahnen den elektrischen Widerstand auslöst, zu einer Verschiebung der Sprungtemperatur, und zwar wegen der doppelten Richtung der Energie- und Bahnänderungen stets zu einer Erniedrigung führen.[2])

---

1) Vgl. Kamerlingh Onnes, Comm. 133a, Tab. V.

2) Über die Größe der Erniedrigung läßt sich theoretisch ohne weiteres nicht viel sagen. Für den Fall daß die Elektronenenergie für das Einspringen in Quantenbahnen maßgebend ist, wäre die Änderung

Als mögliche Ursache der anderen Erscheinung nennt Kamerlingh Onnes auf Grund seiner Beobachtungen eine von einzelnen „kranken“ Stellen („bad places“) ausgehende Erwärmung des Leiters, die, wie er vermutet, von Peltiereffekten herrührt[1]), da Joulesche Wärme dem Quadrate der Stromstärke proportional ist. Die vorliegende Theorie widerspricht dem nicht.

Doch verlangt diese anscheinend recht verwickelte Frage, bei der wegen der ungeheuren Stromdichten[2]), die in § 17 angedeutete Abweichung vom Ohmschen Gesetz zu berücksichtigen ist, und ebenso manche andere durch die Messungen von Kamerlingh Onnes aufgegebene Frage, eine eingehende quantitative Untersuchung, die hier nicht mehr in Angriff genommen werden soll.

*Schluß.* Die Hauptergebnisse der vorliegenden Arbeit sind kurz zusammengefaßt etwa folgende:

Die spezifische Leitfähigkeit eines homogenen isotropen metallischen Leiters für unendlich schwache E.M.K. wird dann und nur dann unendlich, wenn bei einem selbständigen Elektronenverein mit gegebener — ohne äußeres Feld bei seinen

---

ihres Mittelwertes bei der Temperaturänderung $\Delta T$ etwa der Änderung der Bahnenergie gleich zu setzen. Diese ist bei der Quantenzahl $n$ (Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien)

$$\Delta E = \frac{n}{4\pi} \cdot \frac{e}{mc} \cdot h \cdot H = 9{,}1 \cdot 10^{-21} \cdot n \cdot H.$$

Aus $\Delta E = \frac{3}{2} k \Delta T$ würde somit folgen:

$$\Delta T = 4{,}6 \cdot 10^{-5} \cdot n \cdot H.$$

Nach Kamerlingh Onnes, Comm. 139, § 2, genügt bei Sn ein Feld von 200 Gauss, um die Sprungtemperatur von 3,8° auf 2° herabzusetzen, d. h. in der obigen Gleichung müßte für $\Delta T = 1$ etwa $H = 110$ sein, also $n = 200$. Das ist viel zu groß, aber der richtigen Größenordnung doch so nahe, daß es mir die Hoffnung auf eine der angegebenen Weisen — vermutlich durch gegenseitige Störung der Bahnen — die Erscheinung erklären zu können eher zu stärken als zu schwächen scheint. Die Beobachtungen von Kamerlingh Onnes, a. a. O., an Pb ergaben die gleiche Größenordnung für $H/\Delta T$.

[1]) Kamerlingh Onnes, Comm. 133c, § 11.

[2]) Bei den eben angeführten Messungen (Comm. 133a, Tab. V) bis zu 1000 Amp./mm².

zufälligen Geschwindigkeitsschwankungen erreichter — Geschwindigkeit in der (Strom)richtung $s$ die zeitliche Ableitung der Beschleunigung in der $s$-Richtung im (kanonischen) Mittel verschwindet (§ 2 bis § 10).

Diese Bedingung ist, abgesehen von der nicht näher untersuchten Wirkung ungeordneter molekularmagnetischer Felder, dann und nur dann erfüllt, wenn im Mittel genommen über die Orte aller Leitungselektronen die Divergenz der auf jedes von ihnen wirkenden äußeren Kraft gleich Null ist,

das heißt im Sinne der klassischen Theorie: wenn die Elektronen nicht in positive Ladungen eindringen,

und im Sinne der Quantentheorie: wenn die Leitungselektronen nicht in geschlossene Quantenbahnen der Körpermoleküle einspringen; — denn diese nehmen im Rutherford-Bohrschen Atommodell als Gleichgewichtslagen die Stelle der positiven Ladungen in der alten Theorie (Thomsonsches Atommodell) ein (§ 11 bis § 15).

Die letzte weiterhin zugrunde gelegte Auffassung bietet Erklärungsmöglichkeiten sowohl für das Bestehen der Supraleitfähigkeit (Mindestmaß der zum Eintritt in eine Quantenbahn erforderlichen kinetischen Elektronenenergie oder auch der zum Freimachen vorher besetzter Quantenbahnen nötigen thermischen Molekülbewegungen [§ 13 und § 16 bis § 18]) wie für das plötzliche Auftreten elektrischen Widerstandes beim Überschreiten der Sprungtemperatur (Erreichung der zur Störung der äußersten Bahnen hinreichenden Ausschwingungswerte der Moleküle, § 18), wie auch für die Erniedrigung der Sprungtemperatur durch äußere magnetische Felder und durch erhöhte Stromdichte (gleichzeitige Vergrößerung und Verkleinerung der Bahnenergien und der Bahnen selbst — wie beim Zeemaneffekt — bzw. Peltiereffekte an einzelnen Stellen des Leiters nach Kamerlingh Onnes, § 19).

Für den nach der vorher entwickelten Vorstellung nur von der Wahrscheinlichkeit $(v \cdot g)$ des Einspringens der Leitungselektronen in Quantenbahnen abhängigen elektrischen Widerstand ist eine Darstellung gegeben, die durch die genannte Wahrscheinlichkeit zugleich die Abhängigkeit des Widerstandes von der Stromdichte, d. h. die Abweichungen vom Ohmschen

Gesetz bestimmt, welche eintreten, wenn die Strömungsgeschwindigkeit der freien Elektronen nicht mehr klein gegen ihre mittlere Einzelgeschwindigkeit ist (§ 16 und § 17). Von der Wirkung ungeordneter molekularmagnetischer Felder ist dabei wieder abgesehen.

Königsberg i. Pr., den 31. Januar 1924.

(Eingegangen 6. Februar 1924.)

# 3. *Anisotropie der flüssigen Kristalle bezüglich ihrer Dielektrizitätskonstanten und ihrer elektrischen Leitfähigkeit.*

## *Beitrag zur Theorie der flüssigen Kristalle;*

*von L. S. Ornstein.*

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

In einer Abhandlung in diesen Annalen hat Hr. W. Kast Versuche beschrieben, wodurch die dielektrischen Konstanten flüssiger Kristalle für verschiedene Temperaturen in ihrer Abhängigkeit von einem Magnetfelde bestimmt werden. Die von Hrn. Kast gefundenen Resultate kann man in der Formel

$$\Delta\varepsilon = C f(H) \tag{1}$$

zusammenfassen, wobei $\Delta\varepsilon$ die Änderung der Dielektrizitätskonstante durch ein Feld $H$, $C$ eine Temperaturfunktion und $(f)H$ eine Funktion vom Magnetfelde bedeutet.

Ich werde in vorliegender Notiz eine theoretische Deutung der Formel (1) geben und die erhaltene Formel an dem Material prüfen, das Hr. Kast gefälligst zu meiner Verfügung gestellt hat; auch an dieser Stelle spreche ich ihm meinen herzlichsten Dank dafür aus.

1. Wenn man die Theorie der genannten Erscheinungen entwickeln will, kann man sich auf zwei Standpunkte stellen, die zwar ähnliche Resultate geben, wobei aber die auftretenden Konstanten verschiedene Interpretation zulassen.

Der erste Standpunkt ist: das Medium ist aus anisotropen Molekülen zusammengesetzt, welche durch das Magnetfeld parallel gerichtet werden. Der zweite ist: eine kristallinische Flüssigkeit ist ein Kristallaggregat, worin die Teilchen (Elementarkristalle) willkürlich orientiert sind; ein Magnetfeld orientiert die Elementarkristalle, welche infolge der Wärme in einer Art Brownschen Bewegung begriffen sind. Die Elementarkristalle sind optisch und dielektrisch anisotrop.

In beiden Fällen werden wir voraussetzen, daß die Achse, welche parallel zum Magnetfelde orientiert wird, eine Achse rotatorischer Symmetrie ist.

Wir stellen uns also auf den ersten Standpunkt. Wir denken uns drei fest mit dem Molekül verbundene Achsen $\xi, \eta, \zeta$ und ein Elektron mit quasielastischen Kräften $\alpha_1 \xi$, $\alpha_2 \eta$, $\alpha_2 \zeta$ an seine Gleichgewichtslage gebunden. Es sei ein im Raum festes System $x y z$ gegeben. Der Winkel der $y$- und $\xi$-Achse sei $\varphi$, weiter sei $\psi$ der Azimut der $\xi \eta$- und $x y$-Ebene, dann sind die Richtungs-cos der Achsen gegeben durch

$$\begin{array}{cccc} & x & y & z \\ \xi & \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ \eta & \cos\psi \cos\varphi & -\sin\varphi \cos\psi & \sin\psi, \\ \zeta & -\sin\psi \cos\varphi & \sin\psi \cos\varphi & \cos\psi. \end{array}$$

Wenn nun $E$ die äußere elektrische Kraft bedeutet und man die Kraft auf das Molekül

$$E + \tfrac{1}{3} P$$

ansetzt, so hat man:

$$\begin{aligned} e(E \cos\varphi + \tfrac{1}{3} P_\xi) &= \alpha_1 \xi, \\ e(-E \sin\varphi \cos\psi + \tfrac{1}{3} P_\eta) &= \alpha_2 \eta, \\ e(E \sin\varphi \sin\psi + \tfrac{1}{3} P_\zeta) &= \alpha_2 \zeta. \end{aligned}$$

Betrachten wir jetzt erst den Fall, daß kein äußeres Feld wirkt, dann gibt es $\frac{N d\Omega}{4\pi}$ Moleküle, welche eine durch $\varphi \ldots \varphi + d\varphi$, $\psi \ldots \psi + d\psi$ charakterisierte Lage haben, pro Volumeneinheit, wenn $N$ die Zahl der Teilchen darstellt und $d\Omega = 2\pi \sin\varphi \, d\psi \, d\varphi$ ist. Wir berechnen jetzt $\Sigma e y$ für die Moleküle der Volumeneinheit; dafür findet man, wenn man in Betracht zieht, daß

$$y = \xi \cos\varphi - \eta \sin\varphi \cos\psi + \xi \sin\varphi \sin\psi,$$

$$\begin{aligned} \Sigma e y = P_y = \int \frac{N e_1^2}{\alpha_1} \left(E + \frac{P_y}{3}\right) \cos^2\varphi + \frac{N e^2}{\alpha_2} \left(E + \frac{P_y}{3}\right) \sin^2\varphi \\ \cdot d\Omega = \frac{N e^2}{\alpha_1} \left(E + \frac{1}{3} P_y\right) + 2 \frac{N e^2}{\alpha_2} \left(E + \frac{1}{3} P_y\right) \cdot \end{aligned}$$

Setzt man

$$\frac{N e^2}{3 \alpha_1} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} = r_1,$$

$$\frac{N e^2}{3 \alpha_2} = \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} = r_2,$$

so findet man

$$P_y\left(1-\frac{r_1+2r_2}{3}\right)=E_y(r_1+2r_2),$$

oder wenn man setzt

$$P_y=E_y(\varepsilon_0-1)$$

$$\frac{\varepsilon_0-1}{\varepsilon_0+2}=r_0=\frac{r_1+2r_2}{3}\,.$$

Wenn jetzt das Feld $H$ in der $y$-Richtung wirkt, ändert sich die Sache nur wenig. Die Zahl der Teilchen im räumlichen Winkel $d\Omega$ muß dann ausgedrückt werden durch

$$A\,d\Omega\,e^{\frac{\mu}{kT}H\cos\varphi},$$

wo $\mu$ die Temperatur, $\mu$ das magnetische Moment und $k$ die Boltzmannsche Konstante darstellt und $A$ gegeben ist durch

$$A\int d\Omega\,e^{\frac{\mu}{kT}}H\cos\varphi=N,$$

oder

$$A=\frac{b\,N}{2\pi(e^b-e^{-b})},$$

wo $b=\frac{\mu H}{kT}$ ist.

Für das Moment in der $y$-Richtung findet man jetzt

$$P_y=\frac{A\,e^2}{\alpha_1}\left(E+\frac{P_y}{3}\right)\int\limits_0^\pi\int\limits_0^{2\pi}\cos^2\varphi\,e^{b\cos\varphi}\sin\varphi\,d\varphi\,d\psi$$

$$+\frac{A\,e^2}{\alpha_2}\left(E+\frac{P_y}{3}\right)\int\limits_0^\pi\int\limits_0^{2\pi}\sin^2\varphi\,e^{b\cos\varphi}\sin\varphi\,d\varphi\,d\psi$$

$$=Ne^2\left(E+\frac{P_y}{3}\right)\left[\left(1-\frac{2}{b}\coth b+\frac{2}{b^2}\right)\frac{1}{\alpha_1}+\left(\frac{2}{b}\coth b-\frac{2}{b^2}\right)\frac{1}{\alpha_2}\right]$$

$$=Ne^2\left(E+\frac{P_y}{3}\right)\left[\left(1-\frac{2}{b}\coth b+\frac{2}{b^2}\right)\left(\frac{1}{\alpha_1}-\frac{1}{\alpha_2}\right)+\frac{1}{\alpha_2}\right]\cdot$$

Setzt man wieder

$$\frac{Ne^2}{3\alpha_1}=r_1,\qquad\frac{Ne^2}{3\alpha_2}=r_2,$$

$$\frac{\varepsilon(H)-1}{\varepsilon(H)+2}=r(H)=r_2+(r_1-r_2)\left(1-\frac{2}{b}\coth b+\frac{2}{b^2}\right)$$

und für $r(H) - r_0$

$$r(H) - r_0 = 2\frac{(r_1 - r_2)}{3}\left(1 - \frac{3}{b}\coth b + \frac{3}{b^2}\right).$$

Nun ist $r_1 - r_2$ klein im Vergleich zu 1, bedenkt man, daß $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = r$, daher $\varepsilon = \frac{2r + 1}{1 - r}$, so findet man

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon(H) - \varepsilon(0) = 3\left(r(H) - r(0)\right) = 2(r_1 - r_2)$$
$$\left(1 - \frac{3}{b}\coth b + \frac{3}{b^2}\right),$$

also die Theorie liefert für $\Delta\varepsilon$ eine Beziehung der Form (1), welche das Experiment beschreibt.

Bevor wir aber ~~zur~~ Diskussion der Experimente schreiten, ist es gut, die zweite Auffassung, die theoretisch möglich ist, zu skizzieren. Wir betrachten zwei Spezialfälle. Erstens sei ein ebener Kondensator gegeben, der in Schichten geteilt ist durch Ebenen parallel zu den Kondensatorebenen. Die Schichten seien kristallinische Substanz mit Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon_1$, $\varepsilon_2$, $\varepsilon_3$. Die Orientation der $\xi$-, $\eta$-, $\zeta$-Achsen sei durch ein Zufallsgesetz bestimmt und wieder charakterisiert durch die Winkel $\varphi$ und $\psi$. In bezug auf die $x$-, $y$- und $z$-Achse ($y \parallel$ Kondensatornormale) seien die Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon_{11}, \varepsilon_{12}, \varepsilon_{13}, \varepsilon_{22}, \varepsilon_{23}, \varepsilon_{33}$. Für $\varepsilon_{22}$ hat man dann üblicher Weise

$$\begin{aligned}\varepsilon_{22} &= \varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\cos^2\varphi,\\ \varepsilon_{12} &= (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\sin\varphi\cos\varphi,\\ \varepsilon_{23} &= 0.\end{aligned}$$

Es ist $\varepsilon_{12}$ klein gegenüber $\varepsilon_{12}$.

Wenn nun ein Feld $E_y$ in der $y$-Richtung wirkt, ist in einer kristallinischen Platte

$$\begin{aligned}D_x &= \varepsilon_{12} E_y,\\ D_y &= \varepsilon_{22} E_y,\\ D_z &= \varepsilon_{23} E_y,\\ E_x = E_z &= 0.\end{aligned}$$

Setzt man nun in alle Schichten $D_y = D$, so hat man eine Lösung des Problems, die allen Bedingungen der Elektrostatik genügt. Es ist also

$$E = \frac{D}{\varepsilon_{22}} = \frac{D}{\varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}\cos^2\varphi.$$

Bedenkt man nun, daß $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ klein gegenüber $\varepsilon_2$ genommen werden soll, so ist

$$E = \frac{D}{\varepsilon_2}\left(1 - \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2{}^2}\cos^2\varphi\right) \cdot$$

Wenn nun die Dicke des Kondensators $l$ beträgt und eine Fraktion $\frac{d\,\Omega}{4\pi}$ die gegebene Orientation hat, so wird die Potentialdifferenz $V$ den Wert

$$V = \frac{l D}{\varepsilon_2}\int\left(1 - \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2}\cos^2\varphi\right) d\,\Omega$$
$$= \frac{l D}{\varepsilon_2}\left(1 - \frac{1}{3}\,\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2}\right)$$

besitzen.

Als fiktive Dielektrizitätskonstante hat man also

$$\varepsilon_0 = \frac{\varepsilon_2}{1 - \frac{1}{3}\,\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2}} = \varepsilon_2\left(1 + \frac{1}{3}\,\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2}\right) = \frac{2\,\varepsilon_2 + \varepsilon_1}{3} \cdot$$

Denken wir uns jetzt wieder ein magnetisches Feld in der $y$-Richtung wirksam und setzen wir voraus, daß im Feld die Wahrscheinlichkeit der Orientation einer Schicht im Bereich $d\,\Omega$ durch

$$A\,d\,\Omega\,e^{b\cos\varphi}$$

gegeben wird, so finden wir für $V$:

$$V = \frac{l D}{\varepsilon_2}\int\left(1 - \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2}\cos^2\varphi\right) A\,d\,\Omega\,e^{b\cos\varphi}$$
$$= \frac{l D}{\varepsilon_2}\left[1 - \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2}\left(1 - \frac{1}{b}\coth b + \frac{2}{b^2}\right)\right] \cdot$$

Und für die fiktive Dielektrizitätskonstante finden wir jetzt

$$\varepsilon(H) = \varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\left(1 - \frac{2}{b}\coth b + \frac{2}{b^2}\right)$$

und für

$$\varDelta\,\varepsilon = \varepsilon(H) - \varepsilon_0 = \frac{2}{3}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\left(1 - \frac{3}{b}\coth b + \frac{3}{b^2}\right) \cdot$$

Also wieder ein Ausdruck der Form (1).

Um zu zeigen, daß dieser Ausdruck nicht von der Weise, wonach das Volumen des Kondensators verteilt ist, abhängt, betrachten wir auch den Fall, daß die Verteilung durch Ebenen ∥ der $y$-Richtung bewirkt wird. Die Lösung des elektrostatischen Problems ist dann etwas schwieriger. Denken wir z. B. einen ebenen Kondensator in zwei Schichten geteilt, durch eine Ebene senkrecht zu den Kondensatorplatten.

Es seien in den beiden Hälften $\varepsilon_{11} \ldots \varepsilon_{33}$ und $\varepsilon_{11}' \ldots \varepsilon_{33}'$ die Dielektrizitätskonstanten.

Wegen der Bedingung, daß $E_{\text{tangential}}$ und $D_{\text{normal}}$ durchlaufend sein soll, setzen wir, wenn $x$ senkrecht zur Verteilungsebene gewählt wird:

$$E_z = E_z' = 0\,,$$

$$\begin{aligned} D_x &= 0 = \varepsilon_{11} E_x + \varepsilon_{12} E\,, & D_x' &= 0 = \varepsilon_{11}' E_x' + \varepsilon_{12}' E\,, \\ D_y &= \varepsilon_{12} E_x + \varepsilon_{22} E\,, & D_y' &= \varepsilon_{12}' E_x' + \varepsilon_{22}' E\,, \\ D_z &= \varepsilon_{13} E_x + \varepsilon_{23} E\,, & D_z' &= \varepsilon_{13}' E_x' + \varepsilon_{23}' E\,. \end{aligned}$$

Es ist jetzt

$$D_y = \left(\varepsilon_{22} - \frac{\varepsilon_{12}^2}{\varepsilon_{11}}\right) E\,, \qquad D_y' = \left(\varepsilon_{22}' - \frac{\varepsilon_{12}'^2}{\varepsilon_{21}'}\right) E\,,$$

aber an den Kondensatorplatten ist nicht der Bedingung $E_x = 0$, $E_x' = 0$ genügt. Man kann nun eine Lösung superponieren, wobei

$$E_x = \frac{\varepsilon_{12}}{\varepsilon_{11}} E \quad \text{bzw.} \quad E_x' = \frac{\varepsilon_{12}'}{\varepsilon_{11}'} E$$

ist. Dann wird

$$\begin{aligned} D_x &= \varepsilon_{12} (E + E_y)\,, \\ D_y &= \frac{\varepsilon_{12}^2}{\varepsilon_{11}} E + \varepsilon_{22} E_y\,, \\ D_z &= \frac{\varepsilon_{13}\, \varepsilon_{12}}{\varepsilon_{11}} E + \varepsilon_{23} E_y \quad \text{usw.} \end{aligned}$$

Setzt man jetzt $D_y = 0$, also $E_y = -\frac{\varepsilon_{12}^2}{\varepsilon_{11}\, \varepsilon_{22}} E$, so wird

$$\begin{aligned} D_x &= \varepsilon_{12} E \left(1 - \frac{\varepsilon_{12}^2}{\varepsilon_{11}\, \varepsilon_{22}}\right), \\ D_x' &= \varepsilon_{12} E \left(1 - \frac{\varepsilon_{12}'^2}{\varepsilon_{11}'\, \varepsilon_{22}'}\right), \end{aligned}$$

das heißt, jetzt genügt man nicht mehr die tangentiale Bedingung für $E_y$ und die normale Bedingung für $D_x$. Man kann durch sukzessive Approximation weiter fahren. Bleibt man aber bei der ersten Approximation stehen, so kann man setzen

$$D_y = \varepsilon_{22} E\,.$$

Teilt man die Ebene der Kondensatorplatten in Elementen und setzt man die Wahrscheinlichkeit, daß die kristallinischen Teilchen die Orientierung $\varphi\,\psi$ haben, proportional zu

$$A\,d\Omega\,e^{b\cos\varphi},$$

so findet man für die Ladung des Kondensators

$$\mathsf{E} = O E l \int \left((\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\cos^2\varphi + \varepsilon_2\right) A\,d\Omega\,e^{b\cos\varphi},$$

wo $O$ die Oberfläche und $l$ die Dicke sind; für die fiktive Dielektrizitätskonstante erhält man denselben Wert wie oben.

2. Wir können jetzt die erhaltene Formel mit den Resultaten von Dr. **Kast** vergleichen. Nach Angabe von Dr. **Kast** ist:

$-\Delta\varepsilon$ *p*-**Azoxyanisol**

| $H$ in Gauss | Temperatur | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 130,5 | 128 | 123 | 122 | 120 | 119 |
| 600 | 0,40 | 0,34 | 0,40 | 0,51 | 0,42 | 0,30 |
| 1200 | 1,12 | 1,88 | 2,23 | 2,42 | 2,30 | 2,31 |
| 2400 | 1,80 | 3,46 | 4,43 | 4,62 | 4,96 | 5,06 |
| 3600 | 2,12 | 4,60 | 5,77 | 5,89 | 6,47 | 6,37 |
| 4600 | 2,40 | 4,95 | — | 5,64 | 7,02 | 6,98 |
| 5500 | 2,58 | 5,28 | 6,73 | 7,09 | 7,36 | 7,32 |
| 6800 | — | 5,66 | — | 7,50 | 7,68 | 7,71 |

Bei den Messungsreihen 122° und 120° ist der Kondensator neu gefüllt.

$-\Delta\varepsilon$ *p*-**Azoxyphenetol**

| $H$ in Gauss | Temperatur | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 168 | 159 | 153 | 144 | 138 |
| 1200 | 1,19 | 0,98 | 0,94 | 0,80 | 0,81 |
| 2400 | 1,76 | 2,85 | 3,05 | 3,20 | 3,24 |
| 3600 | 2,46 | 3,99 | 4,40 | 4,76 | 5,14 |
| 4600 | 2,78 | 4,66 | 5,47 | 5,77 | 6,37 |
| 5500 | 2,90 | 5,07 | 6,05 | 6,66 | 7,09 |
| 6800 | 3,30 | 6,76 | 6,76 | 7,42 | 7,84 |

Um zu prüfen, ob das Material den theoretischen Anforderungen genügt, ist für zwei Temperaturen für die verschiedene Felder $\Delta(H T_1) : \Delta(H T_2)$ bestimmt worden. Dieses Verhältnis soll unabhängig vom Felde sein. Wenn für $T_2$ bei *p*-Azoxyanisol 123° und für *p*-Azoxyphenetol 153° gewählt wird, finden wir für diese Brüche:

| *H* in Gauss | *p*-Azoxyanisol | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1200 | 0,51 | 0,84 | 1,08 | 1,08 | 1,03 |
| 2400 | 0,41 | 0,78 | 1,34 | 1,12 | 1,14 |
| 3600 | 0,37 | 0,80 | 1,28 | 1,12 | 1,10 |
| 4600 | 0,38 | 0,78 | 1,05 | 1,10 | 1,10 |
| 5500 | 0,38 | 0,79 | 1,05 | 1,09 | 1,09 |
| 6800 | 0,38 | 0,80 | 1,05 | 1,08 | 1,08 |

| *H* in Gauss | *p*-Azoxyphenetol | | | |
|---|---|---|---|---|
| 2400 | 0,58 | 0,90 | 1,05 | 1,07 |
| 3600 | 0,57 | 0,90 | 1,08 | 1,17 |
| 4600 | 0,50 | 0,85 | 1,05 | 1,17 |
| 5500 | 0,48 | 0,84 | 1,10 | 1,17 |
| 6800 | 0,45 | 0,87 | 1,10 | 1,16 |

Man kann für jede Temperatur bestimmen $\frac{\varDelta(T, H)}{\varDelta(T, 6800)}$, diese soll für die verschiedenen Temperaturen gleich sein. Man erhält auf diese Weise für *p*-Azoxyanisol

| | *T* | 130,5 | 128 | 123* | 122 | 120 | 119 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *H* | 1200 | 0,40 | 0,33 | 0,31 | 0,32 | 0,30 | 0,30 |
| | 2400 | 0,67 | 0,61 | 0,62 | 0,62 | 0,63 | 0,66 |
| | 3600 | 0,99 | 0,81 | 0,81 | 0,79 | 0,83 | 0,83 |
| | 4600 | 0,90 | 0,88 | 0,89 | 0,89 | 0,91 | 0,91 |
| | 5500 | 0,95* | 0,93 | 0,95 | 0,95 | 0,96 | 0,95 |

Die mit * bezeichneten Werte sind durch Extrapolation erhalten. Und für *p*-Azoxyphenetol

| | *T* | 168 | 159 | 153 | 144 | 138 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *H* | 2400 | 0,58 | 0,49 | 0,45 | 0,43 | 0,42 |
| | 3600 | 0,81 | 0,68 | 0,65 | 0,64 | 0,75 |
| | 4600 | 0,91 | 0,80 | 0,81 | 0,78 | 0,81 |
| | 5500 | 0,96 | 0,87 | 0,90 | 0,90 | 0,90 |

Die Übereinstimmung ist genügend. Es liegt also nahe den Versuch zu machen $\varDelta\varepsilon$ durch die $\varDelta\varepsilon$ theoretische Formel

$$\varDelta\varepsilon = \frac{2}{3}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\left(1 - \frac{3\coth b}{b} + \frac{3}{b^2}\right)$$

zu berechnen und so $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ und $\frac{b}{H} = \frac{\mu}{kT}$, das ist das Moment der Teilchen, zu bestimmen.

Setzen wir $\frac{3kT}{\mu} = x$, so kann man für große Werte von $H$ $x$ bestimmen durch die angenäherte Formel

$$\varDelta\varepsilon = \frac{2}{3}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\left(1 - \frac{3}{b}\right) = \frac{2}{3}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\left(1 - \frac{x}{H}\right).$$

Auf diese Weise finden wir für

$$x = 1743$$

und für $\frac{2}{3}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$ bei *p*-Azoxyanisol

| $T$ | | $T$ | |
|---|---|---|---|
| 119 | 10,5 | 123 | 9,6 |
| 120 | 10,2 | 128 | 7,55 |
| 122 | 10,0 | 130,5 | 3,74 |

und bei *p*-Azoxyphenetol

$$x = 2040$$

| $T$ | $\frac{2}{3}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$ |
|---|---|
| 138 | 11,2 |
| 144 | 10,6 |
| 153 | 9,65 |
| 159 | 8,35 |
| 168 | 4,33 |

während man für $\frac{\Delta \varepsilon}{C}$ wo $C = \frac{2}{3}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$ findet.

*p*-Azoxyanisol

| | Temperatur | | | | | | Theoretisch |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $H$ in Gauss | 119 | 120 | 122 | 123 | 128 | 130,5 | |
| 600 | 0,09 | 0,04 | 0,05 | 0,04 | 0,05 | 0,10 | 0,03 |
| 1200 | 0,22 | 0,23 | 0,24 | 0,23 | 0,25 | 0,30 | 0,20 |
| 2400 | 0,48 | 0,48 | 0,46 | 0,47 | 0,46 | 0,48 | 0,45 |
| 3600 | 0,60 | 0,63 | 0,59 | 0,60 | 0,61 | 0,56 | 0,58 |
| 4600 | 0,66 | 0,69 | 0,66 | — | 0,66 | 0,64 | 0,66 |
| 5500 | 0,70 | 0,72 | 0,71 | 0,70 | 0,68 | 0,70 | 0,70 |
| 6800 | 0,73 | 0,75 | 0,75 | — | 0,75 | — | 0,74 |

und für

*p*-Azoxyphenetol

| | Temperatur | | | | | Theoretisch |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $H$ in Gauss | 138 | 144 | 153 | 159 | 168 | |
| 1200 | 0,07 | 0,07 | 0,09 | 0,10 | 0,27 | 0,05 |
| 2400 | 0,29 | 0,30 | 0,31 | 0,34 | 0,40 | 0,39 |
| 3600 | 0,46 | 0,46 | 0,44 | 0,47 | 0,57 | 0,61 |
| 4600 | 0,57 | 0,54 | 0,56 | 0,56 | 0,61 | 0,62 |
| 5500 | 0,64 | 0,63 | 0,62 | 0,60 | 0,65 | 0,67 |
| 6800 | 0,70 | 0,70 | 0,70 | 0,70 | 0,70 | 0,07 |

Die Übereinstimmung ist sehr gut und könnte, wenn man wollte, noch verbessert werden.

Aus dem gefundenen Wert für $x$ läßt sich das Moment $\mu$ der Teilchen leicht berechnen. Setzt man für $T$ bei *p*-Azoxyanisol 400 und für *p*-Azoxyphenetol 420, setzt man weiter $k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$, so findet man für *p*-Azoxyanisol

$$\mu_a = 9{,}43 \cdot 10^{-17}$$

und bei *p*-Azoxyphenetol

$$\mu_p = 8{,}46 \cdot 10^{-17},$$

d. h. ungefähr $10^4$ **Bohrsche** Magnetonen. Hieraus folgt eine sehr wichtige Sache. Wenn die skizzierte molekulare Theorie richtig wäre, so müßte $\mu$ höchstens von der Ordnung der Valenzelektronen im Molekel sein, sie ist aber so viel größer, daß *nur von dem Standpunkt der Kristalltheorie* aus ein so großer Wert zu verstehen ist. Es sprechen dafür aber noch weitere Tatsachen. Die Werte für $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ können für *p*-Azoxyanisol und für *p*-Azoxyphenetol dargestellt werden durch die empirischen Formeln

$$\left(2\,\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{3}\right)_a = \frac{0{,}22\,\tau}{1 + 0{,}11\,\tau - 0{,}0103\,\tau^2},$$

$$\frac{2}{3}\,(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)_p = \frac{0{,}10\,\tau}{1 + 0{,}055\,\tau - 0{,}01\,\tau^2},$$

wobei $\tau$ $T_2 - T$ ist und $T_2$ die Temperatur des zweiten Übergangspunktes bedeutet. Nun hat M. **Born** 1) gezeigt, daß $n_0^2$ und $n_e^2$ der ordentliche und außerordentliche Brechungsindex in einer anisotropen Flüssigkeit als Quotienten von linearen Temperaturfunktionen dargestellt werden können. Dasselbe gilt also auch von den Dielektrizitätskonstanten, also eine Relation von der Form

$$\varepsilon_1 = \frac{3 + 2h}{3 - h}, \qquad \varepsilon_2 = \frac{3 + 2h'}{3 - h'}$$

wäre zu erwarten, wo $h$ eine lineare Temperaturfunktion ist. Es wird also $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ von der Form

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{a + bT}{c + dT + eT^2}$$

sein. Da nun nach Theorie und Erfahrung für $T = T_2$ $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 0$ wird, muß eine Relation

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{a\,\tau}{c + d\tau + e\tau^2}$$

---

1) M. **Born**, Über anisotrope Flüssigkeiten, Berl. Ber. **30**. S. 614. 1916.

gelten. Daß etwas derartiges sich aus dem Kastschen Versuche ergibt, spricht wieder für die Annahme, daß ein flüssigkristallinisches Medium aus Kristallpartikelchen besteht.

3. Die Resultate, welche Hr. Dr. **Kast** für das elektrische Leitvermögen erhalten hat, lassen sich in gleicher Weise beschreiben. Hr. **Kast** hat $\sigma'/\sigma_0$ bestimmt, wo $\sigma'$ das Zeitvermögen im Magnetfelde, $\sigma_0$ ohne Magnetfeld ist.

Für $\frac{\sigma' - \sigma_0}{\sigma_0}$ gilt eine Formel, die durch analoge Betrachtungen zu finden ist

$$\frac{\sigma' - \sigma_0}{\sigma_0} = \frac{2}{3}(\sigma_2 - \sigma_1)\left(1 - \frac{3}{b}\coth b + \frac{3}{b^2}\right)\cdot$$

Nun ergaben die Messungen bei $p$-Azoxyphenetol für diese Größe

| *H* in Gauss | Temperatur | | |
|---|---|---|---|
| | 134,5 | 146 | 151 |
| 5500 | 0,29 | 0,27 | 0,15 |
| 4600 | 0,27 | 0,25 | 0,14 |
| 3600 | 0,25 | 0,23 | 0,13 |
| 2400 | 0,22 | 0,20 | 0,12 |
| 1200 | 0,13 | — | 0,08 |

Setzt man $\frac{3kT}{\mu H} = \frac{x}{H}$, so wird $x = 1666$,

$\frac{2}{3}(\sigma_2 - \sigma_1)$ wird 0,43, 0,40 und 0,22

und für

$$\frac{\sigma' - \sigma_0}{\sigma_0} \cdot \frac{3}{2(\sigma_2 - \sigma_1)}$$

findet man

| *H* in Gauss | Temperatur | | | Theoretisch |
|---|---|---|---|---|
| | 134,5 | 146 | 151 | |
| 5500 | 0,67 | 0,67 | 0,61 | 0,73 |
| 4600 | 0,62 | 0,62 | 0,63 | 0,68 |
| 3600 | 0,58 | 0,57 | 0,61 | 0,61 |
| 2400 | 0,51 | 0,50 | 0,54 | 0,46 |
| 1200 | 0,30 | — | 0,36 | 0,25 |

Es ist sehr bemerkenswert, daß der Wert von $x = 1666$ von derselben Größenordnung ist als derjenige, welcher aus der Dielektrizitätskonstante berechnet wird.

4. Es ist wichtig, die erhaltenen Resultate in Beziehung zu denen einer anderen Untersuchung zu bringen, die auch eine Stütze der Kristalltheorie der flüssigen Kristalle bildet.

Frl. Dr. Rasoa Riwlin[1] hat die Wellenlängeabhängigkeit für verschiedene flüssig-kristallinische Substanzen im hiesigen Institut untersucht.

Auf der Basis einer Abhandlung von Ornstein und Zernike über Brechungs- und Reflexionszerstreuung in der Sonne hat sie gezeigt, daß die Zerstreuung des Lichtes als eine derartige beschrieben werden kann und daß ein Zerstreuungskoeffizient $\omega^2$ die Erscheinung beschreibt wovon gilt

$$\omega^2 = e\,(n_0 - n_e)^2,$$

wo $n_0$ und $n_e$ der ordentliche und außerordentliche Brechungsindex sind.

Wir können nun zeigen, daß bei inneren Reflexionen nach der Kristalltheorie eine derartige Größe eine Rolle spielt. Denken wir uns zwei Kristalle der Orientierung $\varphi, \psi$ und $\varphi, \psi'$ durch eine Ebene aneinander grenzend. Lassen wir jetzt eine ebene Welle der Normale entlang laufen und bestimmen das Reflexionsvermögen. Da $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ klein gegenüber $\varepsilon_1$ bzw. $\varepsilon_2$ ist, können wir mit dem Ansatz

$$D_x = \varepsilon_{11}\, E_x \qquad D_y = \varepsilon_{22}\, E_y \qquad D_z = \varepsilon_{33}\, E_z$$

und

$$D_x' = \varepsilon_{11}'\, E_x \qquad D_y' = \varepsilon_{22}'\, E_y \qquad D_z' = \varepsilon_{33}'\, E_z$$

rechnen. Die bekannte Maxwellsche Theorie der Reflexion ergibt für das Reflexionsvermögen $\varrho$

$$\frac{\varepsilon_{22} + \varepsilon_{22}' - 2\sqrt{\varepsilon_{22}\,\varepsilon_{22}'}}{\varepsilon_{22} + \varepsilon_{22}' + 2\sqrt{\varepsilon_{22}\,\varepsilon_{22}'}}.$$

Setzen wir jetzt

$$\varepsilon_{22} = \varepsilon_1 \cos^2\varphi + \varepsilon_2 \sin^2\varphi,$$
$$\varepsilon_{22}' = \varepsilon_1 \cos^2\varphi' + \varepsilon_2 \sin^2\varphi'$$

so finden wir, wenn wir bis zu den Termen niedrigster Ordnung in $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ entwickeln,

$$\varrho_\varphi = \frac{1}{8}\,\frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2}{\varepsilon_2}\,(\cos^4\varphi + \cos^4\varphi' - 2\cos^2\varphi\cos^2\varphi')$$

und für den mittleren Reflexionskoeffizienten

$$\int \varrho_\varphi \cdot \frac{d\,\Omega}{4\,\pi} = \frac{1}{90}\,\frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2}{\varepsilon_2},$$

---

[1] R. Riwlin, Das Wesen der Lichtzerstreuung in flüssigen Kristallen. Diss. Utrecht 1923. Vgl. auch Archives Neerlandaeses 1923.

oder

$$\bar{\varrho} = \frac{1}{90}\,\frac{(n_0{}^2 - n_e{}^2)^2}{n_e{}^2} = \frac{1}{90}\,\frac{(n_0 + n_e)^2}{n_0{}^2}\,(n_0 - n_e)^1 = \frac{2}{45}\,(n_0 - n_e)^2 .$$

Es ist also der Betrag, um welchen im Mittel die einfallende Strahlung geschwächt wird, bei jeder Reflexion proportional $(n_0 - n_e)^2$, wie die Untersuchung von Dr. Riwlin ergeben hat.

### Zusammenfassung.

1. Eine Theorie der Dielektrizitätskonstante einer kristallinischen Flüssigkeit im Magnetfelde wird entwickelt: a) nach einer Molekular-, b) nach einer Kristallaggregatstheorie.

2. Die Resultate der Theorie werden mit den Messungen von Kast verglichen und vollständige Übereinstimmung gefunden. Die Resultate bestätigen die Kristalltheorie.

3. Theorie und Experimente des elektrischen Leitungsvermögens werden gegeben.

4. Es wird gezeigt, daß die Riwlinschen Extinktionsmessungen auf der Basis der Kristalltheorie der Extinktion erklärt werden können.

(Eingegangen 3. März 1924.)

## 4. Berichtigung der Notiz: „Über die Verwendung von selektiv durchlässigen Spiegeln in der Strahlungstheorie“;

### von Otto Halpern.

An der erwähnten Stelle[1]) wird auf Grund eines Kreisprozesses mit selektiv durchlässigen Spiegeln die Behauptung aufgestellt, daß derartige Spiegel mit dem zweiten Hauptsatz unverträglich sind. Der dort geschilderte Prozeß ist jedoch *undurchführbar*, da in Wirklichkeit infolge der Bewegung des Spiegels Strahlung des Frequenzbereiches $\nu_1 \to \nu_1\left(1+\frac{2v}{c}\right)$ aus $v_1$ in $v_2$ übertritt. Die Behauptung von der Unverträglichkeit eines selektiv durchlässigen Spiegels mit dem zweiten Hauptsatz ist also als nichtbewiesen zu betrachten.

Den Herren Prof. Reiche und Einstein, die mich in freundlicher Weise auf diesen Fehler aufmerksam gemacht haben, möchte ich auch an dieser Stelle hierfür bestens danken.

Wien, Februar 1924.

---

1) O. Halpern, Ann. d. Phys. 72. S. 516. 1923.

(Eingegangen 8. März 1924.)

## 5. *Bemerkungen zur Arbeit von F. Kottler „Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen“*[1];

### *von A. Rubinowicz.*

1. Als das Ziel seiner oben angeführten Arbeit bezeichnet Hr. Kottler den Nachweis, daß die Kirchhoffsche Beugungstheorie „eine exakte, in aller Strenge gültige Lösung eines ganz bestimmten Beugungsproblemes“ (a. a. O., S. 405) ist, wobei er „eine neue mathematische Interpretation der Kirchhoffschen Lösung: «Sprungwerte» anstatt «Randwerte»“ (a. a. O., S. 410) verwendet. Er glaubt also als Erster das in der Kirchhoffschen Beugungstheorie auftretende mathematische Problem als ein „Sprungwertproblem“ formuliert zu haben.

Demgegenüber möchte ich bemerken: Auf die Tatsache, daß die Kirchhoffsche Lösung *an dem schwarzen Schirme* einen Sprung um das direkt einfallende Licht erleidet, wurde, soweit ich die Literatur kenne, auf Grund bekannter Sätze aus der Theorie der Differentialgleichung $\Delta u + k^2 u = 0$ zuerst in meiner Arbeit „Die Beugungswelle in der Kirchhoffschen Theorie der Beugungserscheinungen“[2] ausdrücklich hingewiesen.

Ferner habe ich in dem praktisch wichtigsten Falle, wo das einfallende Licht durch die Funktion $\frac{e^{ik\varrho}}{\varrho}$ dargestellt wird, für das bei Hrn. Kottler auftretende Sprungwertproblem den Eindeutigkeitsbeweis erbracht (a. a. O., S. 270) und dieses Problem daher vollständig klar und streng formuliert.

Die Interpretation der Kirchhoffschen Funktion als Lösung eines Sprungwertproblems kann danach wohl keineswegs als „neu“ bezeichnet werden.

---

[1] F. Kottler, Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen, Ann. d. Phys. 70. S. 405. 1923.

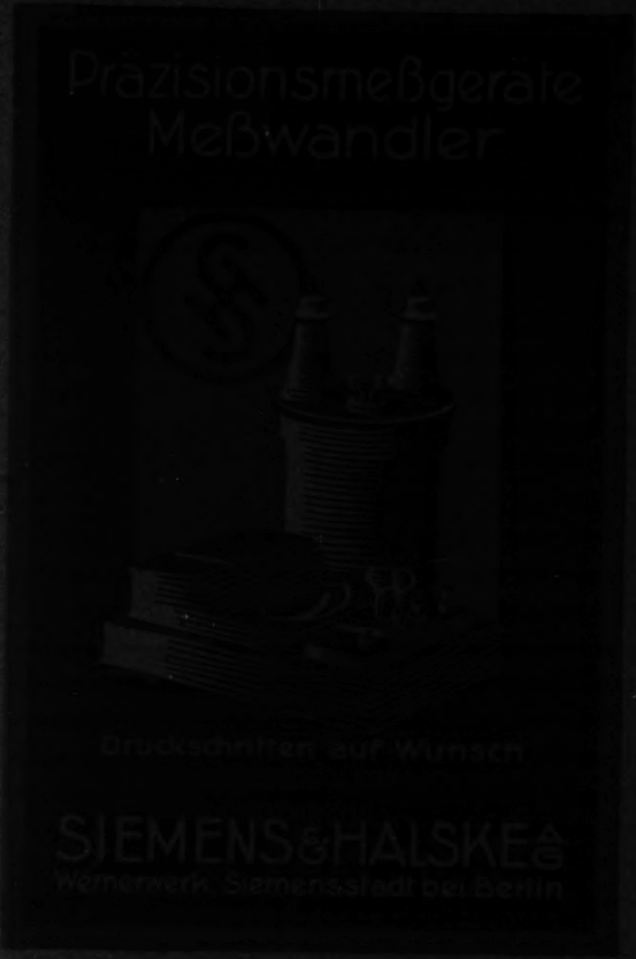
[2] A. Rubinowicz, Die Beugungswelle in der Kirchhoffschen Theorie der Beugungserscheinungen, Ann. d. Phys. 53. S. 257. 1917. Vgl. insbesondere S. 267 und Nachschrift bei der Korrektur S. 278.

2. Ferner gibt Hr. Kottler (a. a. O., S. 426) die reguläre Fortsetzung der Kirchhoffschen Lösung in einem unendlichvielblättrigen Riemannschen Raume an, übersieht dabei aber, daß diesen Weg, auf den Hr. Kottler von Hrn. Wirtinger gewiesen wurde, ich schon vorher (a. a. O., S. 265 u. S. 266) eingeschlagen habe. Insbesondere habe ich auch die für Hrn. Kottler (a. a. O., S. 421 ff.) in Betracht kommenden Verhältnisse in den dem physikalischen Blatte des Riemannschen Raumes benachbarten Blättern wohl deutlich genug angegeben.

3. Schließlich möchte ich noch darauf hinweisen, daß die von Hrn. Kottler (a. a. O., S. 438) angeführte Darstellung für die Kirchhoffsche Beugungswelle im Falle einer Halbebene sich ebenfalls schon bei mir (a. a. O., S. 273) findet.

(Eingegangen 18. März 1924.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.



Präzisionsmeßgeräte
Meßwandler

Druckschriften auf Wunsch

SIEMENS & HALSKE A G
Wernerwerk, Siemensstadt bei Berlin

# Inhalt.

Seite

1. **Ernst Zachmann.** Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit metalldampfhaltiger Flammen mit Einführung einwandfreier Feldmessungen . . . . . . . . . . . . . . . . 461
2. **Kornel Lanczos.** Flächenhafte Verteilung der Materie in der Einsteinschen Gravitationstheorie . . . . . . . . . . . . . 518
3. **Karl F. Lindman.** Über eine von einem asymmetrisch-tetraedrischen und von einem spiralförmigen Molekülmodell erzeugte Drehung der Polarisationsebene der elektromagnetischen Wellen . 541
4. **E. Gehrcke und E. Lau.** Die Intensitätsverteilung der Komponenten von $H_\alpha$ . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 574

---

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: München, Leopoldstraße 9$^{\mathrm{I}}$.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1924. № 14.

ANNALEN DER PHYSIK.
VIERTE FOLGE. BAND 74.

---

# 1. *Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit metalldampfhaltiger Flammen mit Einführung einwandfreier Feldmessungen*[1]*;*

## *von Ernst Zachmann.*

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg.)

Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit metalldampfhaltiger Flammen mit dem Zweck, Aufschluß zu erhalten über die Art des Elektronen liefernden Vorganges, sind schon sehr frühzeitig in Angriff genommen worden.[2] Die bisher durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen leiden aber fast ausnahmslos — worauf zuerst Hr. Lenard nachdrücklich hingewiesen hat[3] — an dem Fehler, daß man die Leitfähigkeit zu bestimmen suchte aus dem Zusammenhang zwischen dem durch die Flamme fließenden Strom und dem an die Elektroden angelegten Spannungsunterschied statt dem nur durch besondere Messungen feststellbaren, tatsächlich wirksamen Feld[4] im Flammeninnern, das nur bis zu einer gewissen Grenze der angelegten Spannung proportional und aus dieser auch gar nicht eindeutig berechenbar ist. Elektrodenspannung-Strom-Kurven können daher im allgemeinen nicht einmal relativ richtige Leitfähigkeiten ergeben, erlauben also keine brauchbaren

---

[1] Auszug aus der Heidelberger Dissertation vom 27. April 1923, teilweise erweitert.

[2] Über die Benutzung von Wanderungsgeschwindigkeitsmessungen an Stelle der Leitfähigkeitsmessungen zum gleichen Zweck und die damit verbundenen Schwierigkeiten siehe Teil IV des Vorliegenden.

[3] P. Lenard, Heidelberger Akademie der Wissenschaften A. 17. S. 55. 1914.

[4] Eine Ausnahme bilden nur die Leitfähigkeitsmessungen der Herren E. Warburg, Ann. d. Phys. 2. S. 301. 1900; H. A. Wilson, Phil. Mag. (6) 10. S. 476. 1905 und E. Gold, Proc. Roy. Soc. A. 79. S. 43. 1907, die aber für die Frage nach dem Elektronenbefreiungsvorgang nicht in Betracht kommen, da sie sich auf die reine Flamme beziehen.

Schlüsse. Wir werden auch zeigen, daß die Abhängigkeit des wirksamen Feldes von der Elektrodenspannung von Metall zu Metall verschieden sein kann, was sogar Vergleichsmessungen mit verschiedenen Metallen ganz unbrauchbar machen kann.[1])

Ferner ist bei Verwendung von glühenden Platinblechen oder -Netzen als Elektroden (wie bisher ausnahmslos geschehen) der durch die Flamme fließende Strom in verwickelter Weise beeinflußt durch die am glühenden, festen Metall sich abspielenden Vorgänge, wodurch leicht der Elektronenbefreiungsvorgang im Innern der Flamme verdeckt und unerkennbar gemacht werden kann.

Es erschien daher notwendig, einmal die elektrische Leitfähigkeit metalldampfhaltiger Flammen durch gleichzeitige Strom- und Feldmessung zu bestimmen und zwar unter Ausschaltung der Elektrodenwirkung, indem an Stelle der Platinnetzelektroden gekühlte Elektroden verwendet wurden, bei denen mit Sicherheit jede Elektronenbefreiung oder Trägerbildung an der Oberfläche vermieden ist.[2])

Ferner war die Aufmerksamkeit besonders zu richten auf einwandfreie Strom- und Feldmessungen. Wie sehr hierbei besonders die Feldmeßweise erst ganz neuer Bearbeitung bedurfte, um genügend fehlerfrei zu werden, zeigte sich erst im Verlauf der Arbeit selbst. Die bisher üblich gewesenen, durchweg in der Literatur benutzten Sondenmessungen sind ohne Untersuchung der der Sondenwirkung zugrunde liegenden Vorgänge angestellt worden und daher, wie wir zeigen, mit — teilweise recht beträchtlichen — Fehlern behaftet.

Um die Meßergebnisse in möglichst einfacher Weise in bezug auf Leitfähigkeit deuten und zu Schlüssen verwerten zu können, müssen für die Wahl der Versuchsanordnung gewisse Bedingungen[3]) erfüllt sein, die sich ergeben aus folgender, an die theoretische Bearbeitung der Flammenleitung durch Hrn. Lenard[4]) sich anschließenden Überlegung über den Zu-

---

1) Vgl. hierzu Teil III des Vorliegenden.

2) Man vgl. zu allen hier vorliegenden Fragen auch Hrn. A. Beckers Bericht über Flammenleitung in Graetz, Handbuch d. El. u. d. Magn. Bd. III. S. 460. 1919.

3) Vgl. hierzu Teil I, 2.

4) Heidelb. Akad. d. Wiss. A. 34. S. 6. 1911 und A. 17. S. 6ff. 1914.

sammenhang von Feldstärke und Stromdichte und über die Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Elektronenbefreiungsvorgang. Es bedeute:

$Z_e$ die in der Zeit- und Raumeinheit freiwerdende Zahl von Elektronen (bzw. positiven Elektrizitätsträgern),
$Z_n$ die in der Zeit- und Raumeinheit durch Wiedervereinigung verschwindende Elektronenzahl,
$n$ die Zahl der Metallatome in der Raumeinheit,
$n \cdot \beta$ die Zahl der gleichzeitig positiv geladenen Metallatome in der Raumeinheit,
$Q$ die Zahl der gleichzeitig vorhandenen wanderungsfähigen Elektronen in der Raumeinheit,
$c_q$ die Zahl der Zusammentreffen eines Elektrons mit positiven Trägern in der Zeiteinheit, dividiert durch deren Anzahl in der Raumeinheit,
$\mathfrak{r}$ den Bruchteil dieser Zusammentreffen, der zu Wiedervereinigung führt.

Dann ist:

$$Z_n = c_q \cdot \mathfrak{r} \cdot n\beta \cdot Q \tag{1}$$

und im Gleichgewichtszustand in der feldfreien Flamme:

$$Z_e = Z_n . \tag{2}$$

Liegt ein Feld an der Flamme, so erfolgt Elektronenverlust des betrachteten Raumteils außer durch Wiedervereinigung auch noch dadurch, daß bei etwaiger Divergenz des Feldes mehr Elektronen aus- als einwandern können. Wird die Zahl der in dieser Weise in der Zeiteinheit durch Fortführung verschwindenden Elektronen mit $Q_F'$ bezeichnet, so ergibt sich:

$$Z_e = Z_{nF} + Q_F' = c_q \mathfrak{r} n \cdot \beta_F \cdot Q_F + Q_F' . \tag{3}$$

Die Stromdichte beim Feld $F$ ist nun gegeben durch:

$$J_F = e \cdot w \cdot F \cdot Q_F , \tag{4}$$

wo $w$ die Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen im Einheitsfeld ist und $Q_F$ aus Gl. (3) zu berechnen ist.

Dies läßt sich ausführen, wenn nun noch die Annahme gemacht wird, daß die Flamme als Ganzes elektrisch neutral ist, so daß gesetzt werden kann: $n\beta_F = Q_F$, wodurch Gl. (3) die Form erhält:

$$Z_e = c_q \cdot \mathfrak{r} \cdot Q_F^2 + Q_F' , \tag{3a}$$

woraus folgt:

$$Q_F = \sqrt{\frac{Z_e - Q_F'}{c_q \cdot \mathfrak{r}}}, \tag{5}$$

also

$$J = e \cdot w \cdot F \cdot \sqrt{\frac{Z_e - Q_F'}{c_q \cdot \mathfrak{r}}}\,. \tag{6}$$

Die Lösung der Gleichung ist einfach für den Fall, daß $Q_F'$ gegenüber $Z_e$ sehr klein ist, so daß es vernachlässigt werden kann. Dieser Fall ist gegeben bei sehr kleinem Feld, und die sich nun ergebende Gleichung:

$$J_F = e \cdot w \cdot F \sqrt{\frac{Z_e}{c_q \cdot \mathfrak{r}}} \tag{6a}$$

nähert sich der Wirklichkeit um so besser, je kleiner das Feld ist. Für die Feldstärke Null wird durch sie die Tangente an die Feldstromkurve im Nullpunkte bestimmt, deren Neigung die Leitfähigkeit der Flamme ergibt.

Es ist nun noch über die Zuordnung der gemessenen Feldstärke zur Stromdichte folgendes zu sagen: Die Feldstärke ist in der Flamme nicht gleich groß über die ganze Länge der Strombahn, sondern sie ändert sich längs dieser, auch wenn sie bei Abwesenheit der Flamme konstant wäre. An welcher Stelle der Strombahn das Feld zu messen und in Gl. (6a) einzusetzen ist, ergibt sich bei Berücksichtigung der zur Herleitung dieser Gleichung gemachten Annahme, daß die Flamme in dem betrachteten Raumteil als elektrisch neutral anzusehen, also $n \cdot \beta = Q$ ist, mit anderen Worten, daß keine überschüssigen freien Ladungen vorhanden sind. Die Feldstärke hängt nun von der Anzahl dieser freien Ladungen in folgender Weise ab: Befinden sich zwischen den Elektroden gar keine freien Ladungen, so ist das Feld an allen Punkten gleich stark und gegeben durch den Spannungsunterschied der Elektroden und ihren Abstand, und es ist die Dichte der Kraftlinien überall gleich groß. Befindet sich aber zwischen den Elektroden eine freie Ladung, so läuft eine Kraftlinie von ihr zu derjenigen Elektrode, deren Spannung entgegengesetztes Vorzeichen hat. Es ist also zwischen dem Ort der Ladung und der Elektrode die Kraftliniendichte größer als zwischen diesem Ort und der anderen Elektrode; die freie Ladung bedingt eine Änderung der Feldstärke. An der Stelle, wo die Dichte der freien Ladung Null ist, d. h. wo gleich viel positive und negative Ladungen vorhanden sind, muß die Feldstärke konstant sein und zwar muß sie einen Mindestwert aufweisen, wie leicht einzusehen ist. Die Beobachtung zeigt, daß das Feld im Innern der Flamme in der Tat einen Mindestwert aufweist, dessen Betrag also in Gl. (6a) einzusetzen ist. Für die Genauigkeit der Feldmessung ist es von besonderem Vorteil, daß bei kleinen Feldern die Änderung des Feldwerts in der Umgebung der Minimumstelle so gering ist, daß der Mindestwert mit großer Sicherheit durch Messung des Spannungsunterschiedes zweier in einiger Entfernung voneinander befindlichen Punkte bestimmt werden kann.

Die vorliegende Arbeit zerfällt in vier Teile:

Im ersten Teil werden die Bedingungen für einwandfreie experimentelle Bestimmung der Leitfähigkeit metalldampfhaltiger Flammen untersucht und zur Auffindung einer geeigneten Versuchsanordnung angewandt.

Im zweiten Teil wird die Feldmeßweise mit Verwendung glühender Drähte als Sonden einer kritischen Untersuchung unterzogen und eine einwandfreie Methode begründet. Es werden außerdem die Fehlerquellen bei der Strommessung aufgedeckt und die genaue Strommessung sichergestellt.

Im dritten Teil werden die Leitfähigkeiten von metalldampfhaltigen Flammen verschiedenen Metallgehalts und bei Verwendung verschiedener Alkalimetalle gemessen und die Zusammenhänge zwischen Leitfähigkeit und Metallkonzentration, Atomgewicht und Flammentemperatur festgestellt.

Im vierten Teil werden aus den Ergebnissen des dritten Teils Schlüsse gezogen auf die Art der Elektronenbefreiung in der Flamme und die vorliegenden Ergebnisse mit denen früherer Arbeiten verglichen.

## I. Teil.

### Die Versuchsanordnung.

### 1. Erzeugung und Regelung der Flamme.

Die Untersuchungen wurden zumeist in einer Leuchtgasflamme, teils aber auch in einer Alkoholflamme durchgeführt. Für die Vorversuche wurde das Leuchtgas der städtischen

Leitung direkt entnommen. Da Beschaffenheit und Druck des Gases oft sehr stark schwankten, wurde für die endgültigen Versuche ein Vorratskessel benutzt, in dem das Leuchtgas bis zu einem Druck von 10 Atmosphären verdichtet war und von wo aus es dem Brenner zugeführt wurde. Die Versuche mit Alkoholflammen sollten Aufschluß geben über den Einfluß der Zusammensetzung der Flammengase auf die Elektronenbefreiung in der Flamme. Die zur Erzeugung eines gleichmäßigen Alkoholdampfstromes dienende Einrichtung ist auf S. 9 und 10 der Dissertation ausführlich beschrieben. Als Brenner für beide Flammenarten erwies sich nach Vorversuchen ein geeignet umgebauter Mekerbrenner als günstig. Aus Fig. 1 ist die Art der Gas- und Luftzuführung zu ersehen (vgl. auch Diss.).

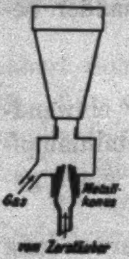


Fig. 1.

Der Druck des Leuchtgases wurde mit einem Wassermanometer gemessen. Im Verlaufe der Untersuchung stellte sich heraus, daß die Messung des Gasdrucks mit einer Genauigkeit von mindestens 1 v. H. geschehen mußte, um den Einfluß von Druckschwankungen auf die Feldmessungen ausschalten bzw. vermindern zu können. Es ergab sich nämlich bei den kleinsten angewandten Feldstärken und dem meistens verwandten Abstand der zur Feldmessung dienenden Sonden bei einer Druckänderung von 5 v. H. eine Änderung des Feldes um etwa 20 v. H. Dazu kam noch der durch die Schwankungen des zum Betrieb des Zerstäubers notwendigen Luftstromes verursachte Fehler der Feldmessung, der prozentual etwa die Hälfte betrug. Da der ganze Druck des Gases nur etwa 6—8 mm Wassersäule betrug, mußte die Manometerempfindlichkeit vergrößert werden.

Sehr gut bewährte sich die Einrichtung eines gewöhnlichen Wassermanometers für Lichtzeigerablesung. Die Hebung bzw. Senkung der Wasseroberfläche wird hierbei durch eine auf ihr schwimmende Korkscheibe mittels Faden und Rolle auf einen an der Achse der letzteren befestigten Hohlspiegel übertragen, der das Bild eines Glühlampenfadens auf eine Skala entwirft. Diese ist zu einem Kreisbogen von etwa 150 cm Krümmungsradius zusammengebogen und so aufgestellt, daß der Drehspiegel sich im Krümmungsmittelpunkt befindet. Die Empfindlichkeit ist etwa 165fach. Ein Gasdruck von 8,0 mm gibt also einen Ausschlag von etwa 132 cm; da sich 0,5 cm noch bequem ablesen läßt, beträgt also die Genauigkeit etwa $^1/_3$ v. H.

Die Messung des Drucks des zum Betrieb des Zerstäubers dienenden Luftstromes konnte, da er 80—100 cm Wassersäule betrug, mittels eines Wassermanometers leicht auf $^1/_5$ v. H. genau ausgeführt werden. Der Luftstrom wurde aus der Druckanlage des Instituts entnommen. Da er infolge des periodischen Arbeitens der Druckluftmaschine schwankte, wurde durch Absprudelnlassen eines Teils der Luft Gleichmäßigkeit des Druckes hergestellt. Zur Ausgleichung der vom Sprudeln herrührenden Stöße war in die Luftleitung ein großer Kessel eingeschaltet. Die Dämpfe und Verbrennungsprodukte der Flamme wurden durch eine bis über diese geführte weite Leitung mit Hilfe eines Ventilators abgesaugt und aus dem Zimmer ins Freie befördert.

## 2. Die Elektrodenanordnung.

### A. Grundsätzliches zur Einwandfreiheit der Anordnung.

Für die Wahl der Elektrodenanordnung sind folgende Bedingungen maßgebend, die sich aus der in der Einleitung durchgeführten Überlegung ergeben.

a) Der ganze Strom, der durch die eine Elektrode in die Flamme eintritt, muß durch die andere Elektrode wieder austreten. Es darf nicht etwa ein Teil des eingetretenen Stromes auf Nebenwegen hinausgeleitet werden (etwa durch die an die Flamme angrenzenden Luftschichten zu irgendwelchen in der Nähe befindlichen Leitern). Die Prüfung hierauf siehe unter B. b) (weiter unten).

b) Die in der Einleitung durchgeführten Betrachtungen beziehen sich auf die Stromdichte, also auf den durch die Flächeneinheit einer senkrecht zur Stromrichtung liegenden Ebene durchtretenden Strom. Um also aus dem gesamten, durch die Ebene der Elektrode hindurchgehenden Strom die Stromdichte berechnen zu können, muß die Elektrode einen scharf begrenzten und genau bestimmbaren Querschnitt besitzen. Das ist zu erreichen durch Verwendung einer Schutzringanordnung, wobei darauf zu achten ist, daß nur die in der

Elektrodenebene gelegenen Flächen der Elektrode für die Stromab-(zu)leitung in Frage kommen. Außerdem muß aber auch die Stromdichte überall in dieser Ebene gleich sein. Das läßt sich leicht prüfen durch Messen der durch Innenelektrode und Schutzring durchgehenden Ströme und ihre Vergleichung unter Berücksichtigung der Flächengrößen. Gleichheit des Stromverhältnisses mit dem Flächenverhältnis zeigt Gleichheit der Stromdichte in der ganzen Ebene an und gibt die Berechtigung zur Ermittlung der Stromdichte aus dem durch die Innenelektrode ab(zu)geleiteten Strom und der Fläche dieser Elektrode.

c) Damit aus der so für die Elektrodenebene ermittelten Stromdichte und dem im Innern der Flamme gemessenen Feld die Leitfähigkeit der Flamme berechnet werden kann, muß die für die Elektrodenebene festgestellte Konstanz der Stromdichte auch für jeden anderen ihr parallelen Querschnitt der Flamme gelten. Das läßt sich nun zwar nicht direkt erweisen (wodurch die Genauigkeit absoluter Bestimmungen der spezifischen Leitfähigkeit der Flamme etwas verringert wird), durch Verwendung einer geeignet begrenzten möglichst homogenen Flamme jedoch jedenfalls sehr nahe verwirklichen. Nach den Untersuchungen von Frl. H. Kohn[1]) bietet nun der Mekerbrenner eine in bezug auf die Temperaturverteilung sehr gleichförmige Flamme, wenn diese scharf begrenzte, nicht seitlich ausgewölbte Ränder hat. Daß dies auch bei der im Vorliegenden verwendeten Flamme (bei der aut scharfe Begrenzung geachtet wurde) tatsächlich sehr weitgehend der Fall war, zeigen die im III. Teil angeführten Feldmessungen längs eines Horizontalschnittes durch die Flamme, die innerhalb der Versuchsfehler Gleichheit des Feldes fast über die ganze Flammenbreite ergaben, woraus auf Gleichheit des Leitvermögens, also auch der Stromdichte, sich schließen läßt.

d) Die Zulässigkeit der Berechnung der Leitfähigkeit aus der Feldstärke ist ferner noch gebunden an die Bedingung, daß das Feld gemessen wird an dem Ort, wo die Flamme elektrisch neutral ist, wo also das Feld einen Mindestwert hat. Das Vorhandensein eines solchen Feldmindestwerts muß

---

1) Diss. Breslau. 1911.

also als dritte Bedingung für die Brauchbarkeit einer Elektrodenanordnung durch besondere Untersuchung des Spannungsverlaufs zwischen den Elektroden als erfüllt nachgewiesen werden.

e) Zu diesen für Leitfähigkeitsbestimmungen unter allen Umständen geltenden Bedingungen kommt für die vorliegende Untersuchung als Sonderbedingung noch die hinzu, daß an den Elektroden (oder wenigstens an einer von ihnen) die Möglichkeit von Elektronenerzeugung durch Zusammenwirken des Elektrodenstoffes mit den Flammengasen oder durch Glühendwerden des Elektrodenmetalls ausgeschlossen ist.

## B. Verwirklichung der Einwandfreiheit.

### a) Ausschaltung von Elektronenbefreiung oder Trägerbildung an der Elektrode.

Umfangreiche Voruntersuchungen[1]) zeigten, daß die vorstehenden Bedingungen für die Brauchbarkeit der Elektrodenanordnung nicht erfüllt sind, wenn der Brenner in der Anordnung einen Fremdkörper darstellt. Er muß daher mit einbezogen werden in der Weise, daß seine Mündungsfläche die eine Elektrode bildet. Aus technischen Gründen (Bestimmung der Flammengeschwindigkeit) mußte die Anordnung so getroffen werden, daß die Mündungsfläche und die ihr gegenüberstehende Elektrode wagrechte Lage haben, wobei durch geeignete Gestaltung dieser oberen Elektrode dafür gesorgt werden mußte, daß Form und Geschwindigkeit der Flamme möglichst wenig beeinflußt werden.

Was die Trägerbildung — als welche in unserem Falle Elektronenbefreiung maßgebend ist — an den Elektroden anlangt, so ist bekannt, daß an der unteren Elektrode, nämlich der Brennerfläche, der blaue Konus wesentliche Elektronenquelle ist.[2]) Dieser Konus ist beim Mekerbrenner in viele kleine ganz niedrige Teile gespalten, die eine dünne Schicht dicht an der Brennerfläche bilden. Um diese Elektronenquelle auszuschalten, mußte bei allen Leitfähigkeitsmessungen der Brenner Anode sein. Es handelt sich dann nur darum,

---

[1]) Vgl. Diss. S. 13—20.

[2]) Nach Beobachtungen Hrn. F. Maxwells, zitiert bei Hrn. P. Lenard, Heidelb. Akad. d. Wiss. A. 17. S. 8. Anm. 9. 1914; vgl. übrigens auch besondere Messungen in der Diss.

Elektronenbefreiung an der oberen Elektrode (Kathode) ganz zu verhindern. Es wurde dazu die Elektrode für Wasserkühlung[1]) eingerichtet in folgender Form:

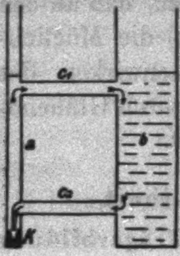


Fig. 2.

Die innere, mit dem Galvanometer zu verbindende Elektrode bestand (vgl. Fig. 2) aus einem Messingrohr *a*, in das am einen Ende ein kupfernes Schlußstück *K* hart eingelötet ist. Auf dieses Kupferstück strömt aus einer mit einem Wasserbehälter *b* in Verbindung stehenden Düse das Kühlwasser, das dann erwärmt im Rohre *a* aufsteigt und durch ein zweites Verbindungsrohr wieder nach *b* zurückströmt usw. — Der Schutzring hat eine solche Form, daß eine Berührung der Innenelektrode durch die Flamme nur an ihrer unteren Fläche stattfinden kann, deren Radius im Mittel 5,5 mm, deren Größe also 0,95 cm² ist. Aus 15 mm hohen, 1,5 mm starken Kupferblechstreifen ist ein das untere Ende der Innenelektrode mit etwa 1 mm Zwischenraum umfassender Kreiszylinder zusammengebogen in der aus Fig. 3[2]) ersichtlichen Weise. Durch weitere, 10 mm hohe Streifen wird das Gitter vervollständigt. Ein über der einen Hälfte schwach geneigt verlaufender Streifen schützt den Querarm der Innenelektrode vor Berührung durch die Flamme. Die Streifen sind mit ihren Enden in die Wände zweier Kühlwasserkessel eingelötet, die zwischen sich einen Raum von etwa 25 mm Breite freilassen. Die Aufstellung der Gitterelektrode geschieht auf einem Dreifuß durch Vermittlung von Flintglasstützen. Die Innenelektrode ist auf einem neben der Flamme angebrachten Isolierschemel mit Bernsteinfüßen aufgestellt.

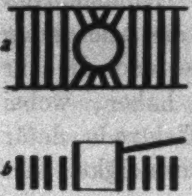


Fig. 3.

### b) Prüfung der Elektrodenanordnung.

Tabelle 1 (Galvanometer zwischen Spannungsquelle und Elektrode) zeigt, daß die Bedingung A. a) bezüglich der Stromverhältnisse und der Isolation der Elektroden erfüllt ist.

---

[1]) Vorversuche (vgl. Diss. S. 20ff.) hatten gezeigt, daß selbst bei ganz schwachem Glühen der Elektrode an ihr Träger gebildet werden.

[2]) 3 a im Grundriß, 3 b im Querschnitt.

Tabelle 1.

| Elektrodenspannung Volt | Strom Skalenteile | Schaltung |
|---|---|---|
| − 100 | 2,1 | Brenner geerdet |
| + 100 | 300,0 | |
| − 100 | 0,4 | Brenner isoliert |
| + 100 | 0,8 | |

Auch ergaben sich bei Schaltung des Galvanometers einmal zwischen Spannungsquelle und Brenner, das andere Mal zwischen Spannungsquelle und Elektrode, immer die gleichen Ströme. Zugleich zeigt Tab. 1 (erste Zeile) die genügende Kühlung der Elektrode (Erfüllung der Bedingung A. e).

Zur Prüfung auf Schutzringwirkung bzw. auf Gleichmäßigkeit der Stromdichteverteilung über den Elektrodenquerschnitt (A. b) wurde mittels einer Wippe das Galvanometer abwechselnd an die Innenelektrode und an das Gitter gelegt und das Verhältnis der beiden Ströme bestimmt. Es ergab sich gute Schutzringwirkung bei Elektrodenspannungen bis zu 3000 Volt, wie Tab. 2 zeigt.

Tabelle 2.

| Angelegte Spannung Volt | Strom an Ring Skalenteile | Strom an Innenelektrode Skalenteile |
|---|---|---|
| 550 | 284,0 | 77,3 |
| 1000 | 339,0 | 87,3 |
| 2000 | 468,0 | 116,0 |
| 3000 | 498,0 | 127,0 |

Das Verhältnis der Ströme (1 : 4) entspricht dem der Flächen recht gut. (Fläche der Innenelektrode = 100 mm²; Fläche des Schutzrings = (500 − 100 mm².) Zu bemerken ist, daß die ganze für die Stromleitung wirksame Schutzringfläche von der Flamme bespült war.

### c) Untersuchung des Spannungsverlaufs.

Es war nun noch zu prüfen, ob die Bedingungen A. c) und A. d) erfüllt sind. Zu diesem Zwecke wurde bei verschiedenen Elektrodenspannungen der Spannungsverlauf in der Flamme untersucht. Daraus mußten sich dann auch Fingerzeige für die feinere Ausführung von Feldmessungen ergeben. Rohe Messungen des Spannungsverlaufes mit einer Sonde und Braunschem Elektrometer zeigten von der Anode aus bis weit in die Flamme hinein ein kleines Gefälle, das dann rasch in das sehr starke Kathodengefälle übergeht. Zu genauerer Bestimmung des Feldes im Flammeninnern und zur Entscheidung der Frage nach dem Vorhandensein des Feldminimums mußte ein Instrument von größerer Empfindlichkeit zur Spannungsmessung verwendet werden; es wurde hierzu ein Einfadenelektrometer gewählt. Um seine hohe Empfindlichkeit ausnutzen zu können und außerdem, um es nicht durch zu hohe Spannung zu gefährden, wurde bei diesen Versuchen die (negative) Spannung an die obere Elektrode gelegt, so daß in der Nähe des geerdeten, als Anode dienenden Brenners nur Spannungen von der Größenordnung von einzelnen Volt auftraten.[1]) Die Spannungskurven (Fig. 4) zeigen zunächst, daß das Feld tatsächlich einen Mindestwert besitzt, dessen Betrag selbst bei sehr hohen Elektrodenspannungen sehr klein ist — er ergibt sich z. B. bei 3000 Volt Elektrodenspannung aus der Neigung der Kurve zu etwa 0,3 Volt/cm. Entsprechend ergibt sich für 2000 Volt etwa 0,25 Volt/cm, für 500 Volt Elektrodenspannung etwa 0,18 Volt/cm. Diese Werte sind, wie ja ein Blick auf die Kurven lehrt, nur als der Größenordnung nach richtig anzusehen. Sie zeigen aber sehr deutlich,

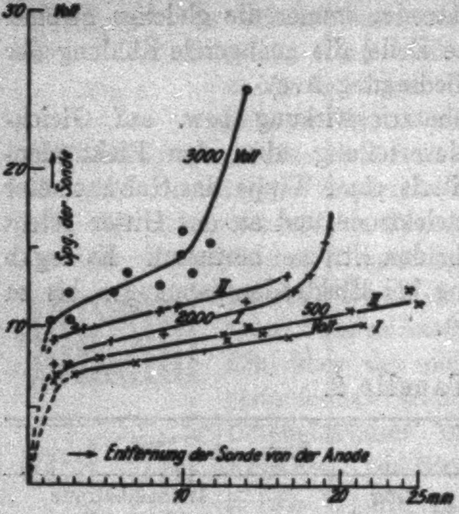


Fig. 4.

---

[1]) Der Abstand der Elektrode vom Brenner war 40 mm.

daß das Feld durchaus nicht direkt proportional der Elektrodenspannung zunimmt, sondern bei hohen Spannungen, z. B. bei Erhöhen von 2000 Volt auf 3000 Volt, weniger stark wächst als bei niedrigen Spannungen. Bei 3000 Volt Elektrodenspannung ist das Minimum ziemlich schmal; je geringer die Elektrodenspannung ist, um so größer ist der Bereich in der Umgebung des Minimums, innerhalb dessen das Feld als praktisch konstant gleich dem Minimum angesehen werden darf; bei 500 Volt Elektrodenspannung nimmt er etwa $^2/_3$ des Elektrodenabstandes ein. Für die Ausführung von Leitfähigkeitsmessungen ergibt sich hieraus: Zunächst muß die Feldmessung direkt durch Messung der Spannungsdifferenz zweier in bekanntem Abstand voneinander sich in der Flamme befindenden Punkte geschehen, statt wie hier durch Verschieben einer Sonde und nachherige graphische Differentiation der Spannungskurve, weil dieses Verfahren infolge der unvermeidlichen zeitlichen Schwankungen des Flammenzustandes mit ziemlich großer Unsicherheit behaftet ist. Dann können aber auch nur verhältnismäßig niedrige Elektrodenspannungen benutzt werden, bei denen das Feld im Flammeninnern über einen größeren Bereich praktisch konstant ist (was natürlich vor Ausführung der Leitfähigkeitsmessungen für die jeweils vorliegenden Verhältnisse geprüft werden muß). Mit der Durchbildung der Feldmeßweise mit Doppelsonde zu einwandfreier und genauer Feldmessung befaßt sich der folgende Teil.

## II. Teil.

### Feld- und Strommeßweise bei kleinen Feldern.

### 1. Bemerkungen über die Wirkung der Sonden.

Bei der Ausmessung elektrischer Felder in leitenden Gasen mit Hilfe von Sonden sind zwei Fragen von großer Wichtigkeit, die sich auf die Beeinflussung der Spannungsverteilung durch die Sonden und auf die Wiedergabe von Spannungen durch Sonden beziehen. Bringt man in einen mit Trägern erfüllten Feldraum einen ausgedehnten Leiter etwa von zylindrischer Form so, daß die Achse des Zylinders den Flächen gleicher Spannung parallel läuft, so liegen die Punkte seines Umfangs an Orten, die in dem sondenlosen

Gas verschiedene Spannungen haben. Nimmt man nun zunächst zur Vereinfachung an, daß man der Grenzfläche des Gases gegen die Sonde eine mittlere Spannung zuschreiben kann, so handelt es sich darum, zu entscheiden, ob:

1. die Sonde — etwa ein glühender Platindraht, wenn man Feldmessungen in Flammen durchführt — diese mittlere „Spannung des Sondenorts“ (wie die Spannung der Grenzfläche oder -Schicht zur Abkürzung genannt sei) richtig am Elektrometer wiedergibt,

2. die mittlere Spannung des Sondenorts übereinstimmt mit der bei Abwesenheit der Sonde am Ort der Sondenmittellinie herrschenden Spannung.

Es wird nun in den nachfolgenden Abschnitten gezeigt werden, daß:

1. die Sondenmessung mit glühenden Sondendrähten bei Berücksichtigung der durch die Eigenart der Sonden bedingten besonderen Verhältnisse geeignet ist, die Spannung des Sondenorts (wie oben definiert) richtig wiederzugeben (Abschnitt 2, I); und es werden die Wege angegeben, auf denen dies sowie eine einwandfreie Strommessung gewährleistet ist (2, II).

2. Ferner wird durch vergleichende Messungen mit Sonden verschiedener Form und Einführungsart gezeigt, daß die mit geeigneten Sonden gemessene Spannung des Sondenorts der wirklichen Spannung bei Abwesenheit der Sonde sehr nahe kommt (Abschnitt 3).

Die Untersuchung der ersten Frage geht aus von folgender Überlegung: Der glühende Sondendraht sendet Elektronen aus, er muß sich also positiv aufladen. Außerdem können Thermopotentiale an ihm auftreten, etwa da, wo er aus der Flamme austritt, wo also ein starkes Temperaturgefälle in ihm herrscht, oder auch an den Verbindungsstellen mit anderem Metall. Diese Spannungen müssen die Angaben der Sonde beeinflussen und am Elektrometer mit zur Messung kommen. Es sei $E_0$ die unabhängig vom Feld in Gestalt von glühelektrisch abgegebenen Elektronen in der Zeiteinheit durch die Oberfläche des Sondendrahtes in der Richtung von innen nach außen hindurchtretende Elektrizitätsmenge. Infolge der durch die Abgabe negativer Ladung bedingten positiven Aufladung wird die Sonde wieder Elektronen aus der Flamme zu sich heranziehen und zwar vorzugsweise aus ihrer nächsten Umgebung. Da nämlich die mit geringen Geschwindigkeiten aus der Sonde austretenden Elektronen schon nach kurzem Lauf in der Flamme absorbiert werden, dadurch aber ihre Eigengeschwindigkeit einbüßen und zu negativen Trägern werden, befindet sich um die Sonde herum ein Gebiet, in dem die Konzentration der negativen Träger (wozu noch von den Flammenmolekülen wieder freigewordene Elektronen kommen) sehr groß und jedenfalls beträchtlich größer ist als in den weiter von der Sonde entfernten Flammenteilen. Der mittlere Spannungsunterschied $P$ der Sonde gegen die (natürlich etwas verwaschene) Grenze dieses Gebiets wird daher bestimmend sein für die Wiederaufnahme negativer Ladungen durch die Sonde, so daß aus diesem Bereich ein negativer Strom $J = P \cdot c$ zur Sonde hinfließt, wobei $c$ der Leitfähigkeit des Bereichs proportional sein muß. $P$ muß infolge der Elektronenabgabe der Sonde so lange wachsen, bis Gleichgewicht der beiden Strömungen erreicht ist, d. h. bis $E_0 = c\bar{P}$, woraus für die endgültige Aufladung $\bar{P}$ der Sonde gegen den Sondenort folgt:

$$\bar{P} = \frac{E_0}{c}.$$

Hat bei Anlegen eines Feldes an die Flamme der Sondenort die mittlere Spannung $V$, so muß an dem mit der Sonde verbundenen Elektrometer als Sondenspannung der Betrag:

$$P_{\text{Sonde}} = \frac{E_0}{c} + V$$

gemessen werden, wozu noch (vom Feld unabhängig) ein Thermopotential $P_{\text{th}}$ kommen kann, so daß

$$P_{\text{Sonde}} = P_{\text{th}} + \frac{E_0}{c} + V.$$

Ein ebensolcher Ausdruck ergibt sich für die zweite Sonde, so daß bei Verbinden beider Sonden mit den beiden Elektrometerhälften für ihren Spannungsunterschied am Elektrometer gemessen wird:

$$(P' - P'') = \varDelta P = (P_{\text{th}}' - P_{\text{th}}'') + \frac{1}{c}(E_0' - E_0'') + (V' - V'').$$

1. Ist nun $c$ von der Feldstärke unabhängig (vgl. die folgende Prüfung), so ist stets die Sondenspannung:

$P_{\text{Sonde}} =$ „Eigenspannung“ + Spannung des Sondenorts,

d. h. die Spannungen an der Sonde lagern sich übereinander und addieren sich. Dabei ist „Eigenspannung“ die Spannung der Sonde, wenn die Spannung des Sondenorts Null ist. Bezüglich des „Eigenspannungsunterschieds“ der Sonden kann angenommen werden, daß er entweder Null ist (1 a), oder daß er einen von Null verschiedenen Wert besitzt (1 b).

2. Bei Abhängigkeit der Größe $c$ vom Feld wäre dagegen:

mit Feld: $\Delta P_F = \Delta V_F + (P_{th}' = P_{th}'') + \frac{1}{c_F}(E_0' - E_0'')$,

ohne Feld: $\Delta P_0 = (P_{th}' - P_{th}'') + \frac{1}{c_0}(E_0' - E_0'')$.

Subtraktion ergibt:

$$\Delta P_F - \Delta P_0 = \Delta V_F + (E_0' - E_0'')\frac{c_0 - c_F}{c_0 \cdot c_F},$$

also zu große oder zu kleine Werte für $\Delta V$.

Bei den bisher in der Literatur beschriebenen Sondenmessungen, die in Abschnitt 4 dieses Teiles im Einzelnen besprochen werden, ist stillschweigend immer eine der oben unter 1 erwähnten Möglichkeiten angenommen, jedoch nie eine Nachprüfung der Zulässigkeit solcher Annahmen vorgenommen worden. Eine Ausnahme bildet die Untersuchung des Hrn. Wilckens[1], der die Zuverlässigkeit der Glühsonde dadurch prüfte, daß er bei demselben Elektrodenspannungsunterschied (also gleicher Spannungsverteilung), jedoch verschiedenen Absolutwerten und Vorzeichen die Spannungsverteilung aufnahm. Aus der Gleichheit der erhaltenen Verteilungskurven schloß er, daß die Sonde Spannungen beiderlei Vorzeichens gegenüber sich gleich verhält, d. h. daß die oben von uns gemachte Annahme der Überlagerung der Spannungen an der Sonde zutrifft.[2] Im Verlauf der vorliegenden Arbeit zeigte sich dies bestätigt, zugleich aber eine noch eingehendere Prüfung der Sondenwirkung notwendig; die dazu unternommenen Versuche sind in den beiden folgenden Abschnitten beschrieben.

---

[1] Diss. Hdbg. S. 9 u. 10. 1914.

[2] Eine Untersuchung der Sondenmeßweise in bezug auf die Beeinflussung der Spannung des Sondenorts durch die Sonde (also in bezug auf die im Abschnitt 1 unter 2 aufgeworfene Frage) ist bisher überhaupt noch nicht vorgenommen worden.

## 2. Experimentelle Untersuchung der Sondenwirkung und Ausarbeitung der Strom- und Feldmeßweise zu feinen Messungen.

### I. Nachweis der Überlagerung der Spannungen an der Sonde.

Zur Messung der Felder wurden zwei Sonden verwendet, die aus 5 mm langen, 0,1 mm dicken Platindrähtchen bestanden, die an den Enden zweier 0,5 mm dicker Platindrähte angeschweißt waren. Sie waren mit einem Binantelelektrometer von einer Empfindlichkeit von 1100 $\frac{\text{Skalenteilen}}{\text{Volt}}$ verbunden.[1])

Da sich ein starker Einfluß der von Änderungen des Gasdrucks herrührenden Flammenschwankungen auf die Angaben der Sonden geltend machte, wurde das in Teil I, S. 466 beschriebene hochempfindliche Manometer zur Messung des Gasdrucks benutzt und das Gas aus dem Vorratskessel entnommen. Um aber auch der Abnahme des Gasdrucks in diesem Kessel Rechnung zu tragen, wurden die Messungen so durchgeführt, daß zu jeder Elektrometerablesung auch eine Druckablesung gemacht wurde, so daß man die Elektrometerangaben als Funktion des Druckes aufzeichnen und daraus graphisch den Wert des Elektrometerausschlags für einen bestimmten Druck entnehmen konnte. In der gleichen Weise wurden auch die Stromwerte für einen und denselben Druck ausgewertet.

Tabelle 3 gibt eine so gewonnene Reihe von Beobachtungen.

Tabelle 3.

$^4/_{100}$-normal Na-Gehalt.

| Elektrodenspannung Volt | Spannungsunterschied der Sonden in mm (Elektr. Ausschlag) | $\Delta P_F - \Delta P_0$ | Galvanometerausschlag Skalenteile | $I_F - I_0$ Skalenteile |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 271, 265, 300 | — | 10, 20, 24 | — |
| 2 | 300 | 30 | 32 | 12 |
| 10 | 309 | 45 | 50 | 40 |
| 100 | 379, 340, 357 | 64 | 150 | 130 |
| 200 | 375 | 72 | 190 | 166 |
| 300 | 383 | 79 | 214 | 190 |

---

1) Über Anordnung und elektrostatischen Schutz der Elektrometerleitungen vgl. Diss. S. 11.

Man kann nun entsprechend der oben angeführten ersten Annahme (Fall 1a) den Spannungsunterschied der Sonden als Spannungsunterschied der Sondenorte auffassen, also ganz der Wirkung des Feldes zuschreiben und als Maß für das Feld ansehen (entsprechend auch den Galvanometerausschlag als den durch dieses Feld verursachten Strom). Zeichnet man die Werte in Kurvenform auf, so erhält man Fig. 5, wobei der Nullpunkt der Abszissenachse um 250 Einheiten entfernt links außerhalb der Zeichnung zu denken ist. Es ergibt sich eine Kurve, die sich vom Nullpunkt aus sehr weit nach rechts ganz flach hinzieht, um bei einem verhältnismäßig hohen Abszissenwert plötzlich stark anzusteigen. Ein solcher Verlauf der Feld-Stromkurve ist aber bei den hier auftretenden schwachen Feldern sehr unwahrscheinlich; es ist bei sehr kleinen Feldstärken linearer Zusammenhang zwischen Feld und Strom zu erwarten und bei steigendem Feld wohl Abweichung nach unten, aber nicht nach oben. Es ist also anzunehmen, daß in den gemessenen Sondenspannungsunterschieden und Galvanometerausschlägen außer den Wirkungen der tatsächlich vorhandenen Felder auch noch „Eigenspannungen" der Sonden (bzw. „Eigenströme") darin stecken, die von Beobachtungsreihe zu Beobachtungsreihe sich ändern. Auffallend ist ganz besonders die Verschiedenheit der bei einer und derselben Elektrodenspannung gemessenen Sondenspannungsdifferenzen bei guter Gleichmäßigkeit der gleichzeitig gemessenen Stromwerte, wodurch das sehr starke Herausfallen einzelner Punkte der Kurve bedingt ist. Außerdem zeigen die Auswertungskurven, daß die Sondenspannungsunterschiede bedeutend stärker

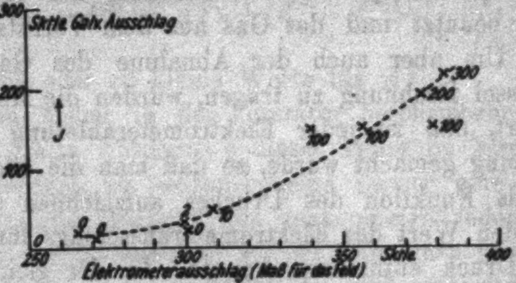


Fig. 5.
1/100-norm. Na-Flamme.

durch Temperaturänderungen der Flamme beeinflußt werden als die Ströme, und daß auch die Stärke dieses Temperaturgangs sehr stark schwankt bei zeitlich getrennten Messungen. Es ist z. B. die einer bestimmten Druckänderung entsprechende Änderung des Elektrometerausschlags 15—40 v. H., die entsprechende Stromänderung nur 5—9 v. H.

Zur Prüfung der Annahme, daß die Sonden einen vom Feld unabhängigen „Eigenspannungsunterschied“ besitzen, der sich dem durch das Feld hervorgerufenen Spannungsunterschied der Sondenorte überlagert, wurden die in Tabelle 3 verzeichneten Messungen so ausgewertet, daß von den bei angelegtem Feld erhaltenen Elektrometerausschlägen die bei Null Volt Elektrodenspannung gemessenen Ausschläge subtrahiert wurden, in der Voraussetzung, daß bei Null Volt Elektrodenspannung tatsächlich auch das Feld Null in der Flamme herrsche, also der zugehörige Elektrometerausschlag die „Eigenspannungsdifferenz“ der beiden Sonden darstelle. Aus der gleichen Erwägung heraus wurde bei den Strommessungen ebenso verfahren. Die erhaltenen Werte ergaben die in Fig. 6 mit *a* bezeichnete Kurve. Diese, sowie eine bei vierfachem Metallgehalt der Flamme aufgenommene Kurve *b* zeigen aber immer noch nicht das zu erwartende Aussehen, sondern scheinen nach oben konkav zu sein, statt geradlinig oder nach unten konkav.

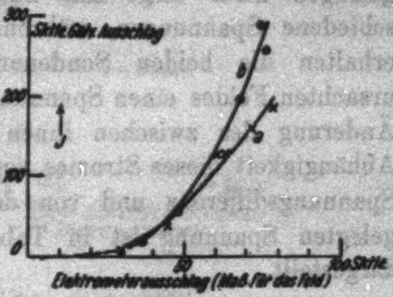


Fig. 6.

*a* = 1/100-norm.-Flamme.
*b* = 4/100-norm.-Flamme.

Diese Abweichung der Kurven vom erwarteten Verlauf ist jedoch nicht, wie es auf den ersten Blick vielleicht scheint, dadurch zu erklären, daß die Annahme der einfachen Spannungsüberlagerung an der Sonde nicht zutrifft, sondern dadurch, daß bei der Elektrodenspannung Null die Flamme nicht feldfrei ist, so daß die bei dieser Spannung gemessenen Ausschläge Ergebnisse einer Übereinanderlagerung der Eigenwirkung der Sonden (bzw. Elektroden) mit einer tatsächlich vorhandenen Feldwirkung sind.

Die Überlagerung der Spannungen an den glühenden Sondendrähten, also die Unabhängigkeit des Faktors *c* vom Flammenfeld, insbesondere von der Leitfähigkeit der Flammengase, ließ sich auf zwei Wegen aufzeigen:

1. Die beiden Sonden wurden außerhalb der Flamme über ein Galvanometer und eine Spannungsquelle verbunden. Infolge des zwischen den beiden Sondenorten herrschenden Spannungsunterschieds, der sich aus dem von der Spannungsquelle gelieferten Spannungsunterschied und dem „Eigenspannungsunterschied“ der Sonden zusammensetzt, fließt ein Strom zwischen den Sonden, der im Galvanometer gemessen und als Funktion des angelegten Spannungsunterschieds aufgetragen wird. Legt man nun an die obere Elektrode verschiedene Spannungen, während der Brenner geerdet ist, so erhalten die beiden Sondenorte infolge des dadurch verursachten Feldes einen Spannungsunterschied und es tritt eine Änderung des zwischen ihnen fließenden Stromes ein. Die Abhängigkeit dieses Stromes von der an die Sonden angelegten Spannungsdifferenz und von der an die obere Elektrode angelegten Spannung ist in Tabelle 4 gegeben und in Fig. 7 dargestellt.

Tabelle 4.

| Spannung an der oberen Elektrode | Galvanometerausschlag bei einem Spannungsunterschied der Sonden von | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | + 0,1 | − 0,1 | + 0,5 | − 0,5 | + 2,0 | − 2,0 |
| | Volt | | | | | |
| | Skalenteile | | | | | |
| 0 Volt | + 86,5 | + 34,5 | + 109,0 | + 33,0 | + 131,0 | − 97,5 |
| − 10 „ | + 96,7 | — | + 110,2 | − 28,0 | — | − 96,5 |
| − 100 „ | + 97,5 | + 52,8 | + 111,5 | − 17,5 | — | − 95,8 |
| − 200 „ | + 99,5 | + 58,2 | + 112,0 | − 20,0 | + 134,0 | − 95,8 |
| Elektrode und Brenner isoliert | + 93,2 | + 41,7 | + 110,0 | − 28,5 | + 132,0 | − 96,8 |

Aus dem Verlauf der Kurven läßt sich über die Wirkung des Feldes auf den Sondenstrom schließen: Die durch das Feld hervorgerufene Spannungsdifferenz überlagert sich der Sondenspannungsdifferenz direkt, unabhängig von deren Größe. Das ergibt sich daraus, daß die Kurven für verschiedene

Spannungen der oberen Elektrode durch eine Parallelverschiebung genau ineinander überführbar sind. Greift man einen Stromwert auf einer der Kurven heraus, so findet sich der gleiche Wert auf den anderen Kurven bei Sondenspannungsunterschieden, die um bestimmte, für je zwei der Kurven feste Spannungsunterschiede[1]) größer bzw. kleiner sind. Ebenso ergibt sich aus der Parallelverschiebung, daß ein Einfluß des Feldes auf den Faktor *c* nicht (oder jedenfalls nicht in merklichen Maße) besteht. Ein solcher Einfluß müßte nämlich von der Richtung des Flammenfeldes relativ zu der des Sonden-

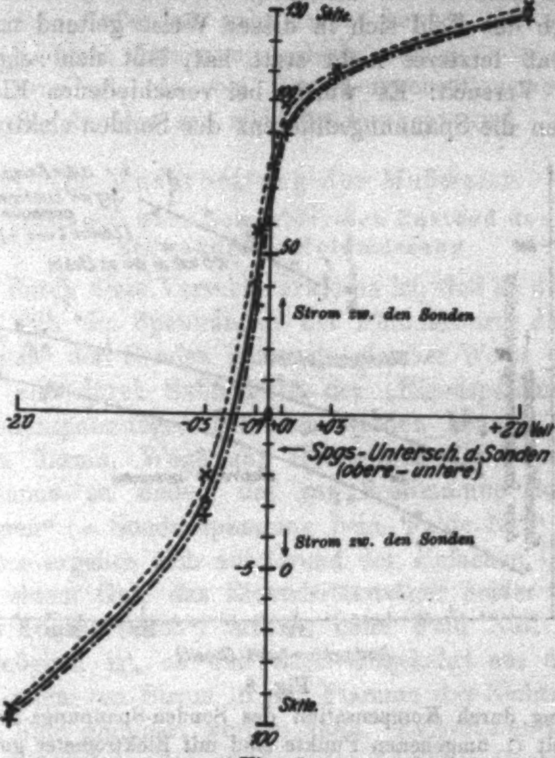


Fig. 7.

⊙ Brenner und obere Elektrode isoliert.
+ Brenner und Elektrode verbunden und geerdet.
× Brenner geerdet, obere Elektrode – 200 Volt.

---

[1]) Die somit als Maß der Feldunterschiede angesehen werden können.

feldes unabhängig sein, also immer Verstärkung oder Schwächung des Sondenstromes ergeben, so daß die Kurven durch Drehungen um einen allen gemeinsamen Punkt, der dem Feld Null entspräche, aus einander hervorgehen würden. Insbesondere müßte ein Einfluß der Leitfähigkeitsänderung der Flammengase durch das Feld sich in dieser Weise geltend machen.

2. Daß letzteres nicht statt hat, läßt sich zeigen durch folgenden Versuch: Es wurde bei verschiedenen Elektrodenspannungen die Spannungsdifferenz der Sonden elektrometrisch

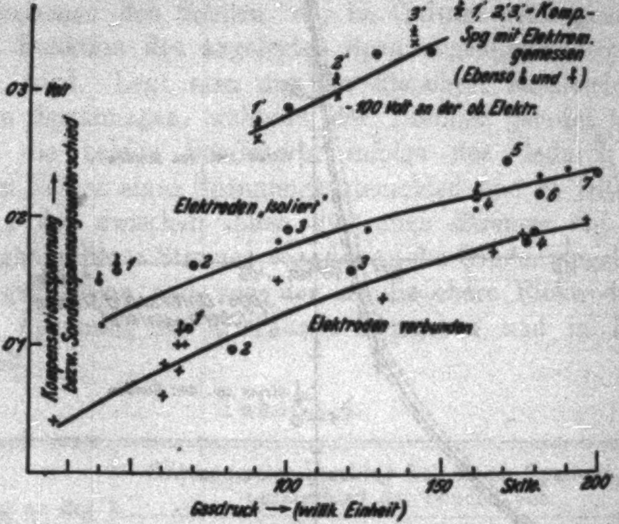


Fig. 8.

Feldmessung durch Kompensation des Sonden-Spannungs-Unterschieds. Die mit ○ umgebenen Punkte sind mit Elektrometer gemessen.

gemessen und die erhaltenen Werte verglichen mit den von einer äußeren Spannungsquelle gelieferten Spannungsunterschieden, die man an die beiden Sonden anlegen mußte, um ihren Spannungsunterschied zu kompensieren, so daß im Sondenstromkreis kein Strom fließt. Eine geeignete Schaltung erlaubte, die elektrometrischen und die Kompensationsmessungen in raschem Wechsel auszuführen. Die Kompensationsspannungen wurden teils mit dem Elektrometer, teils mit einem Siemens-Halske-Voltmeter gemessen. Fig. 8 gibt die Kompensationsmessungen, wozu noch einige Punkte der elektrometrischen Meßreihe zum Vergleich eingetragen sind. Ein Vergleich der beiden Druck-Spannungsunterschied-Kurvensysteme zeigt über einen größeren Druck- (also Temperatur-) Bereich vollkommene Übereinstimmung, womit unzweifelhaft erwiesen ist, daß die elektrometrische Messung der Sondenspannungen diese richtig wiedergibt, daß also die Leitfähigkeit der Flamme keine Rolle dabei spielt. Außerdem geht daraus hervor, daß auch keine Fälschung durch Spannungsverluste infolge von Isolationsmängeln vorliegt, da bei der Kompensationsmessung die Isolation der Sonden gar nicht beansprucht wird.

## II. Ausarbeitung der Meßweise.

### 1. Bemerkungen über den feldfreien Zustand der Flamme. Einwandfreie Feldmessung.

Da durch diese Versuche erwiesen ist, daß an den Sondendrähten sich die Spannungen der Flammenorte den „Eigenspannungen" der Sonden immer in gleicher Weise überlagern, daß sie also durch Subtraktion der „Eigenspannungen" von den Sondenspannungen gefunden werden können, handelt es sich nun darum, Wege zur Herstellung des Feldes Null in der Flamme zu finden, das zur Bestimmung der „Eigenspannungen" (= Sondenspannung beim Felde Null) notwendig ist. Diese ergeben sich auf Grund der einfachen Überlegung, daß in einem Gas, das Elektrizitätsträger beider Zeichen in gleicher Konzentration[1]) enthält, beim Feld Null auch kein Strom möglich ist, so daß auch umgekehrt aus dem Nichtvorhandensein von Strom in der Flamme das Nichtvorhandensein von Feld gefolgert werden kann. Es gibt nun zwei Wege, die es ermöglichen, den strom-, also feldfreien Zustand in der Flamme herzustellen:

1. Die Elektroden werden getrennt und isoliert. In diesem Falle ist kein Feld vorhanden, so lange die Isolation der Elektroden wesentlich größeren Widerstand hat als die Flamme. Das zeigt ein Vergleich der Flamme mitsamt der Elektrodenanordnung mit einem galvanischen Element. Bei diesem ist in offenem Zustand der Widerstand des Elektrolyten

---

[1]) So daß auch bei Bewegung der gesamten Gasmasse kein Strom auftritt. In Teil I ist bereits gezeigt worden, daß für Leitfähigkeitsbestimmungen die Bedingung elektrisch neutraler Flamme erfüllt sein muß an der Stelle, wo die Feldmessung erfordert wird.

verschwindend klein gegenüber den übrigen Widerständen, bzw. seine Leitfähigkeit sehr groß. Der Elektrolyt wird also alle in ihm etwa auftretenden Spannungsunterschiede ausgleichen. Da nun an den Elektroden Potentialsprünge gegenüber dem Elektrolyten vorhanden sind, dieser aber überall die gleiche Spannung hat, treten diese Potentialsprünge in Erscheinung als Spannungsunterschied der Elektroden gegeneinander, als Klemmenspannung des offenen Elements. Werden die beiden Elektroden aber auf gleiche Spannung gebracht, d. h. durch einen Leiter kurzgeschlossen, dessen Leitvermögen gegenüber dem des Elektrolyten groß ist, so müssen infolge der Potentialsprünge nun Spannungsunterschiede im Elektrolyten, also ein Feld und infolge davon Strömung eintreten. In der Flamme liegen die Verhältnisse genau so. Bei isolierten Elektroden weisen diese einen Spannungsunterschied gegeneinander auf. Ist die Isolation der Elektroden gegenüber diesem Spannungsunterschied gut genug, so herrscht im Innern der Flamme tatsächlich das Feld Null, und man kann an den Sonden unmittelbar deren Eigenspannungsunterschied messen. Die Prüfung der Isolation geschieht in der Weise, daß an die eine Elektrode über das Galvanometer eine hohe Spannung gelegt wird, während die andere isoliert ist (d. h. nicht mit Erde oder sonst einer Spannungsquelle verbunden). Bei genügender Isolation der Elektroden darf durch das Galvanometer kein Strom fließen.

2. Die Isolationsschwierigkeiten werden vermieden bei Herstellung des Feldes Null durch Kompensation des durch die Flamme fließenden Stroms mit Hilfe einer entsprechend gerichteten elektromotorischen Kraft (analog dem Fall eines kompensierten galvanischen Elements). Es war nun zu prüfen, ob diese beiden Wege das gleiche Ergebnis liefern. Zu diesem Zwecke wurde mit dem Elektrometer der Spannungsunterschied der Sonden gemessen abwechselnd bei isolierten Elektroden und bei kompensiertem Strom. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle 5 zusammengefaßt. Trägt man die Werte in Abhängigkeit vom Gasdruck als Ordinaten auf, so ergibt sich, daß sie alle recht gut durch eine Gerade dargestellt werden, mithin Übereinstimmung der beiden Wege zur Herstellung des Feldes Null (vgl. Fig. 9).

**Tabelle 5.**

| Druck des Leuchtgases<br>Skalenteile | Elektrometerausschlag | |
|---|---|---|
| | bei komp. Strom<br>Skalenteile | bei isoliert. Elektroden<br>Skalenteile |
| 100 | 23 | — |
| 115 | — | 20 |
| 125 | 1 | — |
| 138 | — | − 16 |
| 198 | — | − 44 |
| 203 | − 43 | — |
| 208 | — | − 46 |
| 220 | − 60 | — |

Hiernach haben wir zwei gute Wege für einwandfreie Flammenfeldmessung durch Sonden. In bezug auf bisher durchgeführte Feldmessungen ergibt sich, daß die meist angewandte Methode der Ermittelung des „Eigenspannungsunterschieds“ der Sonden durch Verbinden oder gleichzeitiges Erden der Elektroden falsche Werte für diesen liefern mußte, da in diesem Fall immer noch Feld in der Flamme herrscht.

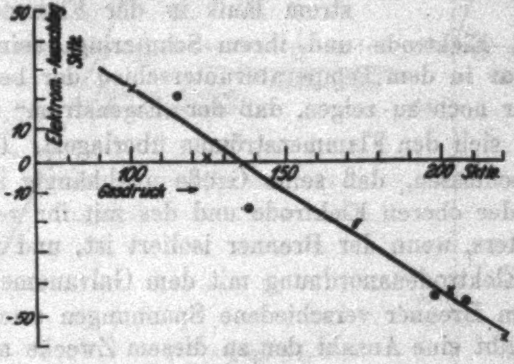


Fig. 9.

× Bei Kompensation.

⊙ Bei Isolieren der Elektroden.

### 2. Ausarbeitung der Strommeßweise.

Bei bisher angeführten Messungen von Flammenströmen wurde der bei Null Volt Elektrodenspannung (also vermeintlich feldfreiem Zustand der Flamme) auftretende Strom als der von Thermokräften oder anderen Störungen stammende „Eigenstrom“ der Elektrode angesehen, den man von den bei Anlegen von Spannung gemessenen Strömen zu subtrahieren habe, um die der Spannung entsprechenden Ströme zu erhalten. Wie wir oben gesehen haben, muß dies aber zu falschen Ergebnissen führen, da die Flamme nicht bei Null Volt Elektrodenspannung feldfrei ist, sondern nur bei von einander isolierten Elektroden. Zur Ermittlung des Eigenstromes wurde daher, wie stets, eine Klemme des Galvanometers mit der Elektrode, die andere mit dem Schutzring verbunden, die letztere Klemme jedoch nicht mit der Spannungsquelle (bzw. der Erde) verbunden, sondern isoliert (Schaltung siehe Fig. 10). Der so beobachtete Eigenstrom läuft in der Flamme zwischen der oberen Elektrode und ihrem Schutzring; seine Ursache liegt offenbar in dem Temperaturunterschied der beiden Teile.

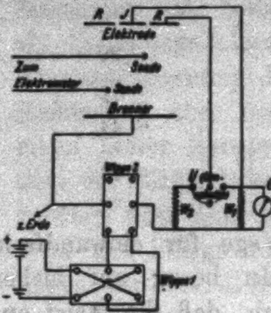


Fig. 10.

Es war noch zu zeigen, daß der „Eigenstrom“ unter allen Umständen sich den Flammenströmen überlagert. Dies wurde daraus geschlossen, daß seine Größe unabhängig ist von der Spannung der oberen Elektrode und des mit ihr verbundenen Galvanometers, wenn der Brenner isoliert ist, und umgekehrt, wenn die Elektrodenanordnung mit dem Galvanometer isoliert ist und dem Brenner verschiedene Spannungen erteilt werden. Tabelle 6 gibt eine Anzahl der zu diesem Zwecke angestellten Versuche wieder.

### Tabelle 6.

| Spannung der | | Schutzring und Innenelektrode verbunden | Strom Skalenteile |
|---|---|---|---|
| oberen Elektr. | unteren Elektr. | | |
| isoliert | isoliert | vor dem Galvanometer | 9,5 |
| isoliert | isoliert | über Galvanometer | 244,0 |
| geerdet | isoliert | „ „ | 238,5 |
| isoliert | geerdet | „ „ | 243,5 |
| isoliert | – 10 Volt | „ „ | 230,0 |
| – 10 Volt | isoliert | „ „ | 247,5 |
| – 100 Volt | isoliert | „ „ | 237,5 |
| isoliert | – 100 Volt | „ „ | 236,5 |

### 3. Praktische Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen.

Für die praktische Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen wurde die oben beschriebene Ermittlungsweise der „Eigenspannung“ etwas abgeändert, um möglichst schnell messen zu können, was wegen der raschen Gasdruckabnahme erforderlich war zur Erzielung zusammenhängender Meßreihen.

Es wurde folgende Methode der indirekten Kompensation an Stelle der direkten angewandt:

Durch Anlegen verschiedener Elektrodenspannungen beider Vorzeichen werden verschieden starke Ströme in beiden Richtungen erzielt, die nach Subtraktion des „Eigenstroms“ als Ordinaten einer Kurve aufgetragen werden, deren Abszissen die zugehörigen Elektrometerausschläge sind. (Elektrometer- und Galvanometerablesungen sind in der früher schon erwähnten Weise auf gleichen Gasdruck bezogen.) Die durch die so erhaltenen Punkte gelegte Kurve schneidet dann die Abszissenachse in einem Punkt, der dem Feld Null entspricht (da der Strom gleich Null), mithin den „Eigenspannungsunterschied“ der Sonden, d. h. den wahren Nullpunkt der Feld-Stromkurve angibt. Man verschiebt daher alle in dieser Weise aufgetragenen Elektrometerausschlag-Strom-Kurven so, daß dieser Punkt in den Anfangspunkt des Koordinatensystems

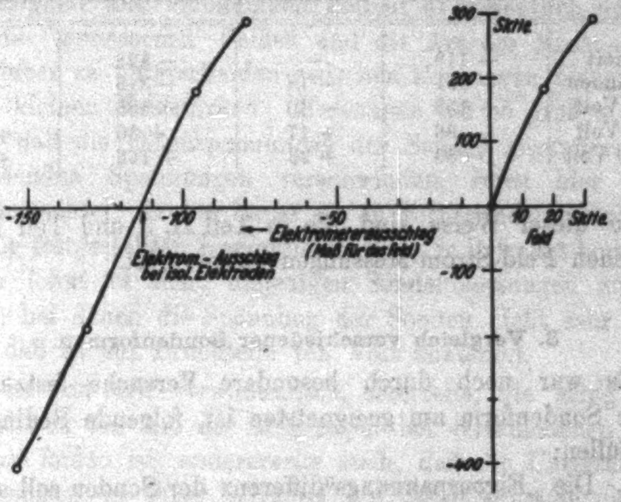


Fig. 11.

fällt. Daß dieser Weg die richtigen Ergebnisse liefert, zeigt die Übereinstimmung der durch diese graphische Kompensation gefundenen „Eigenspannungsdifferenz“ der Sonden mit dem bei isolierten Elektroden gemessenen Elektrometerausschlag in folgendem Beispiel (vgl. Tabelle 7 und Fig. 11).

Tabelle 7.

| Elektroden | Elektrometerausschlag Skalenteile | Feld (willk. Einh.) Skalenteile | Galvanometerausschlag Skalenteile | Strom Skalenteile |
|---|---|---|---|---|
| isoliert | − 113 | — | − 128 | — |
| verbunden | − 131 | − 18 | − 315 | − 187 |
| + 2 Volt | − 153 | − 40 | − 535 | − 407 |
| − 2 Volt | − 96 | + 17 | + 50 | + 178 |
| − 100 Volt | − 80 | + 33 | + 162 | + 290 |

In dieser Weise sind die in Teil II, 3 und Teil III angegebenen Feld-Strom-Messungen ausgewertet.

### 3. Vergleich verschiedener Sondenformen.

Es war noch durch besondere Versuche festzustellen, welche Sondenform am geeignetsten ist, folgende Bedingungen zu erfüllen:

1. Die „Eigenspannungs“differenz der Sonden soll so klein als möglich sein, da sie sich zu der vom Feld hervorgerufenen addiert, also bei ihrer starken Temperaturabhängigkeit erhebliche Korrektionen der Feldmessung erforderlich macht.

2. Die Änderung des Stromes durch die Anwesenheit der Sonden soll möglichst klein sein, weil dadurch die Sicherheit gegeben ist, daß das bei Abwesenheit der Sonden herrschende Feld mit dem durch die Sonden angegebenen gut übereinstimmt.

3. Die Feldmessung soll möglichst schnell und sicher vor sich gehen.

Eingehende Variation der Sondenformen (vgl. Diss.) zeigte als am besten geeignet Sonden aus 0,5 mm dickem Platindraht, an deren Enden 0,1 mm dicke, etwa 5 mm lange Platindrahtstückchen befestigt sind. Während die dicken Drähte nur schwache Rotglut zeigen, kommen die dünnen Drähtchen in helles Glühen. Es ist also die Kühlung der Flamme am empfindlichen Teil der Sonden (den dünnen Drähtchen) auf ein Mindestmaß herabgesetzt, die als Hauptursache der Störungen anzusehen ist, da sie die Ströme verringert und die Feldstärken vergrößert. Die Sonden messen dann die am Ort der dünnen Drähtchen herrschende Spannung.

### 4. Besprechung bisheriger Sondenmessungen.

Bei der Beurteilung von Sondenmessungen in bezug auf Zuverlässigkeit und Genauigkeit kommt es wesentlich auf die Größe des gemessenen Feldes und die Art der Messung an. Es ist dabei zu unterscheiden zwischen Messungen bei großen und bei kleinen Feldstärken. Messungen bei so großen Feldstärken, daß die Eigenspannungen der Sonden gegenüber den zu messenden Spannungen verschwinden, seien hier nicht weiter betrachtet, da bei ihnen die in vorliegender Arbeit als notwendig festgestellten Korrektionen nicht in Betracht kommen. Dagegen lohnt es sich, diejenigen Sondenmessungen zu betrachten, bei denen die Spannung der Sonden nicht sehr hoch war, so daß es auf Bruchteile von Volt ankommt.

Es ist nun sehr verwunderlich, einerseits, wie wenig Einheitlichkeit in der Art der Messungen bei verschiedenen Verfassern zu finden ist, andererseits auch, daß die Unterschiede der Meßweisen in ihrer Wirkung auf die Ergebnisse nie besprochen worden sind. Die Berücksichtigung des bei der Elektrodenspannung Null noch in der Flamme vorhandenen Feldes ist überhaupt nie geschehen, vielleicht deshalb, weil bei Verwendung glühender Elektroden die Stärke dieses Feldes ziemlich klein ist, so daß man, fürs erste wenigstens, annehmen konnte, daß es tatsächlich gleich Null sei.

Die „Eigenspannungen“ der Sonden haben einige Verfasser in der allerdings noch nicht ganz einwandfrei richtigen Weise zu berücksichtigen gesucht, daß sie sie gleichsetzten den von den Sonden bei der Elektrodenspannung Null angenommenen Spannungen und von den bei angelegter Elektrodenspannung sich ergebenden Sondenspannungen (bzw. deren Differenzen) subtrahierten. So z. B. ist in der ersten derartigen Untersuchung Hrn. Warburgs[1]) verfahren worden. In einer fast gleichzeitigen Untersuchung von Hrn. Marx[2]) findet die Eigenspannung dagegen keine Berücksichtigung. In einer Arbeit Hrn. Golds[3]) ist sie bei Messungen mit einer Sonde berücksichtigt, merkwürdigerweise aber (ohne Angabe eines stichhaltigen Grundes) nicht bei Messungen mit Doppelsonde. Vielleicht war für Hrn. Gold die — allerdings irrige — Annahme bestimmend, daß bei Verwendung zweier Sonden und Messung ihres Spannungsunterschieds die „Eigenspannungen" der Sonden herausfallen. Die Messungen Hrn. Golds dürften infolgedessen gerade bei den kleinsten Feldstärken anzuzweifeln sein. Während bei Hrn. Wilckens[4]) die „Eigenspannung" in der erläuterten Weise in Betracht gezogen ist, zeigen wieder die neueren Arbeiten über Flammen keinerlei Erwähnung oder Berücksichtigung. So wurde z. B. bei Hrn. Schönborn[5]) als Sonde eine an einem Kupferdraht befestigte Platindrahtspirale verwendet, wobei die Berührungsstelle von Platin und Kupfer sich in der Flamme befand, was große „Eigenspannung" der Sonde zur Folge haben muß. Außerdem wurden kalte Elektroden verwendet, bei denen nach meinen Erfahrungen bei Null Volt Elektrodenspannung schon ein ziemlich großes Feld auftritt. Durch diese beiden Fehlerquellen ist die Feldmessung sehr stark in ihrem Wert beeinträchtigt. — In der gleichen Weise ist Hr. Kurze[6]) vorgegangen. Die Potentialverteilung in der Flamme und die durch die Elektroden verursachten Störungen suchte Verfasser dadurch zu ermitteln, daß die eine Elektrode aus der Flamme entfernt wurde. Über die Spannung des Brenners ist keine Angabe gemacht. Die von der Sonde angezeigte Spannung wird dem betreffenden Flammenort zugeschrieben, was infolge der Nichtberücksichtigung der „Eigenspannung" zu dem Ergebnis führt, daß an den heißeren Teilen der Flamme freie positive, an den kälteren Teilen freie negative

---

1) Ann. d. Phys. 2. S. 301. 1900. Die Ergebnisse Hrn. Warburgs sind von Hrn. A. Becker in Volt/cm umgerechnet im Artikel „Flammenleitung" in Grätz' Handbuch III, S. 452 gegeben.

2) Ann. d. Phys. 2. S. 768. 1900.

3) Proc. Roy. Soc. A. 79. S. 43. 1907.

4) Diss. Heidelbg. S. 8. 1914.

5) Ztschr. f. Phys. 4. S. 118. 1921.

6) Ann. d. Phys. 66. S. 133. 1921.

Ladung vorhanden sei. Ferner stellt Verf. bei Vorhandensein zweier Elektroden in der Flamme eine Aufladung der nicht geerdeten Elektrode fest, die er zwar bei der Aufstellung von Strom-Spannungs-Kurven berücksichtigt, bei der Feldmessung jedoch gänzlich außer acht läßt. Bei einer Wiederholung der Wilckensschen Feldmessungen findet Hr. Kurze den gleichen Spannungsverlauf wie Hr. Wilckens, es ist jedoch nicht angegeben, ob die Messungen wie vorher oder in gleicher Weise wie bei Hrn. Wilckens vorgenommen wurden. — Ebensowenig ist die „Eigenspannungsdifferenz“ berücksichtigt bei den mit Doppelsonde ausgeführten Messungen Hrn. Bryan's[1]), der nach einer von Hrn. H. A. Wilson[2]) angegebenen Weise Relativleitfähigkeiten metalldampfhaltiger Flammen untersuchte.[3])

Man kann also zusammenfassend sagen, daß ganz einwandfreie Feldmessungen bei keiner der bisherigen Flammenuntersuchungen vorliegen, wenn auch allerdings bei großen Feldern alle Fehlerquellen weniger mitwirken. Mangels geeigneter Angaben läßt sich die Größe des Fehlers bei den einzelnen Messungen kaum abschätzen. Sie kann jedenfalls nach den vorliegenden Erfahrungen leicht Werte annehmen, die die Brauchbarkeit der Messungen überhaupt vielfach ganz in Frage stellen kann.

## III. Teil.

### Ergebnisse der Leitfähigkeitsbestimmungen und der Messungen der Flammenkonstanten.

#### 1. Bestimmung der Flammenkonstanten.[4])

Der *Metallgehalt* der Flamme läßt sich in einfacher und genügend genauer Weise aus der vom Zerstäuber gelieferten

---

[1]) Phys. Rev. 18. (2. Ser.) S. 275. 1921.

[2]) H. A. Wilson, Phil. Trans. A. 216. S. 63. 1915.

[3]) Da sowohl bei Hrn. Wilson als auch bei Hrn. Bryan keinerlei Angaben gemacht sind über die absol. Größen der von ihnen verwendeten Felder, läßt sich über den Grad der Zuverlässigkeit ihrer Feldmessungen nichts aussagen. Außerdem ist gegen ihre Untersuchungen einzuwenden, daß keine einwurfsfreien Stromverhältnisse vorliegen.

*Anm. b. d. Korr.*: Die gleichen Mängel wie die Untersuchungen der Herren Wilson und Bryan weist auch eine soeben erschienene Arbeit Hrn. B. T. Barnes' auf. Phys. Rev. 23. S. 178. 1924.

[4]) Näheres über die in den bisher durchgeführten Untersuchungen angewandten Methoden zur Bestimmung der Flammenkonstanten ist zu ersehen in Hrn. Beckers Bericht „Flammenleitung“, Graetz, Handbuch. III. Bd. Teil D. 12.

Salzmenge und dem von ihr erfüllten Volumen berechnen. Die zerstäubte Lösungsmenge beträgt bei dem verwendeten Sprüher und einem Luftdruck von 102,5 cm Wassersäule 2,0 mm$^3$ in der Sekunde, was bei einer Normal-Natriumsalzlösung einer Natriummenge von $\frac{23 \cdot 2,0}{1000^2}$ g/sec entspricht. Das von dieser eingenommene Flammenvolumen berechnet sich aus Flammenquerschnitt — $1,5 \cdot 4,5$ cm$^2$ — und der Flammengeschwindigkeit, die für die Leuchtgasflamme im Mittel 295 cm/sec, für die Alkoholflamme 245 cm/sec betrug, zu 1991 cm$^3$ bzw. 1654 cm$^3$. Die Metallkonzentration ist also für die Leuchtgasflamme $2,31 \cdot 10^{-8}$ g Na/cm$^3$ oder $6,28 \cdot 10^{14}$ Atome/cm$^3$, für die Alkoholflamme $2,78 \cdot 10^{-8}$ g Na/cm$^3$ oder $7,56 \cdot 10^{14}$ Atome/cm$^3$.

Die *Flammengeschwindigkeit* wurde nach dem von Hrn. Andrade angegebenen Verfahren durch Beobachtung der Bahnen von glühenden, mit den Flammengasen aufsteigenden Kohlepulverteilchen mittels Drehspiegels gemessen.

Der *Flammenquerschnitt* wurde aus den Breitenabmessungen der Flamme an der Stelle berechnet, wo die Flammengeschwindigkeit gemessen war. Nun ist hierbei zu beachten, daß aus der Flamme Metall in die Luft diffundiert, was sich leicht durch ein der Metallflamme genähertes kleines Flämmchen nachweisen läßt.[1]) Ich erhielt bei stark gefärbter Natriumflamme Gelbfärbung dieses Flämmchens noch in einem Abstand von etwa 2,5 mm von der sichtbaren Grenze der langen Flammenseite und etwa 1,5 mm von der der kurzen Seite. Es ist jedoch die Färbung dieses Flämmchens viel weniger stark als die der großen Flamme, was auf genügend scharfe Begrenzung des metallhaltigen Querschnittes schließen läßt. Bei der großen Empfindlichkeit der Na-Flammenreaktion darf angenommen werden, daß der Fehler bei der Berechnung des Flammenquerschnittes aus den sichtbaren Grenzen unerheblich ist.

Die *Flammentemperatur* wurde durch Beobachtung der „Linienumkehr“ gemessen.[2]) Das Bild des für das kontinuierliche Spektrum als Lichtquelle verwendeten aufrechtstehenden

---

1) Vgl. H. Zahn, Schriften des naturw. Vereins für Schleswig-Holstein. Bd. XV. S. 344. 1913.

2) Apparatanordnung bei H. Kohn, Diss. Breslau 1911.

Nernstfadens wurde an den zwischen den Sonden liegenden Flammenort entworfen, so daß Temperatur und Feld an der gleichen Stelle gemessen wurden. Die Temperaturmessungen konnten nur bei den höchsten Metallkonzentrationen gut und vor allem in kurzer Zeit ausgeführt werden, da bei niederen Metallgehalten die Linienumkehr zu schwer zu beobachten war. Es wurde die bei großen Metallgehalten gemessene Temperatur auch der Flamme mit kleinerem Metallgehalt bei gleichem Gasdruck zugeschrieben, da nach Frl. H. Kohns Beobachtungen die Umkehrtemperatur von der Metallkonzentration praktisch unabhängig ist. Es ergaben sich für die Leuchtgasflamme Temperaturen von 1940° abs. bis 2030° abs., für die Alkoholflamme im Mittel 2050° abs.

### 2. Die Feldverteilung in der Flamme bei kleinen Elektrodenspannungen.

Es ist schon im I. Teil erwähnt worden, daß für kleine Elektrodenspannungen (unter 300 Volt) das Feld in der Flamme als praktisch konstant innerhalb eines größeren Gebiets anzusehen ist. Dies wurde durch Feldmessungen nach dem in Teil II erläuterten Verfahren nachgeprüft. Eine bei Elektrodenspannungen von $-2$ und $-100$ Volt durchgeführte Versuchsreihe zeigte, daß die örtlichen Änderungen des Feldes höchstens von der Größenordnung der Versuchsfehler der Sondenmessung sind, die allerdings bis zu 15 Proz. betragen.

Das Feld im Innern der Flamme ist bis zu einer Entfernung vom Flammenrand, die höchstens $^1/_6$ der Flammendicke, also höchstens 2,5 mm beträgt, überall von gleicher Größe. Weiter nach außen zu (immer in Richtung der kurzen Seite des Flammenquerschnitts) scheint es etwas abzunehmen. Die örtlichen Verschiedenheiten des Feldes in senkrechter Richtung betragen bei einer Verschiebung der Sonden um ihren eigenen Abstand (etwa 6 mm) auch nur etwa 15—20 Proz., selbst noch in 10 mm Entfernung von der Kathode und bei $-100$ Volt Elektrodenspannung. Es wurde daher bei den folgenden Messungen das Feld immer an der gleichen Stelle gemessen (bei 5 mm Entfernung der unteren Sonde von der Anode).

Über den Zusammenhang des Feldverlaufs mit der Elektronenkonzentration in der Flamme läßt sich auf Grund der vorliegenden, im folgenden noch näher zu besprechenden Ergebnisse aussagen, daß bei einer Änderung der Elektronenkonzentration im Verhältnis 1 : 100 eine wesentliche Änderung des bei festgehaltener Elektrodenspannung gemessenen Feldes nicht festzustellen ist. Übrigens hat Hr. **Wilckens** den gleichen Schluß, zwar nur in kleinerem Konzentrationsintervall, aus seinen, nach jetziger Kenntnis allerdings nicht ganz fehlerfreien Feldmessungen gezogen.

Einen sehr deutlichen Einfluß auf die Feldverteilung und auf die Größe des Feldes hat dagegen die Art des in die Flamme gebrachten Metalls. Es wird z. B. in einer Kaliumflamme die gleiche Feldstärke im Flammeninnern bei – 10 Volt Elektrodenspannung erreicht wie in Natrium- und Lithiumflammen bei – 100 Volt Elektrodenspannung.

### 3. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Metallkonzentration.

Aus den in Fig. 12 für die Leuchtgasflamme, in Fig. 13 für die Alkoholflamme aufgezeichneten Feld-Strom-Kurven, die ein Na-Konzentrationsbereich von $^1/_{100}$-normal-Lösungen bis zu $^1/_1$-normal-Lösungen umfassen, lassen sich die Leitfähigkeiten in Verhältniszahlen als Neigung der Kurven ablesen. Die absoluten Leitfähigkeiten werden aus den relativen durch Berücksichtigung des auffangenden Querschnitts der Innenelektrode — 0,95 cm² — und der Empfindlichkeiten von Galvanometer und Elektrometer berechnet als Quotient aus Stromdichte und Feldstärke

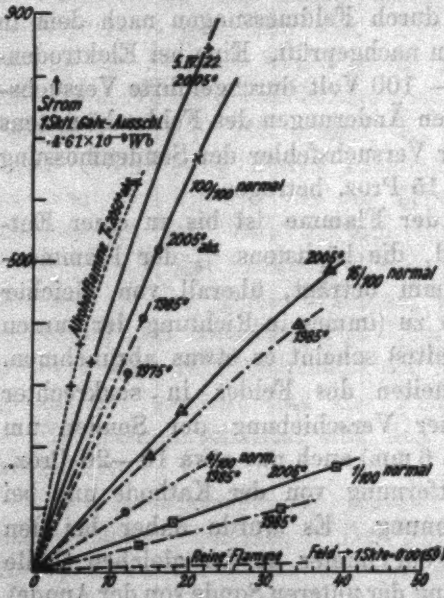


Fig. 12.

Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit in der Leuchtgasflamme (Na) 25. III. 22 und 5. IV. 22.

Zur Bestimmung der Kurvenneigung wurden die bei der niedrigsten Elektrodenspannung (— 2 Volt) gemessenen Strom- und Feldwerte benutzt, da die Kurven in diesen Punkten noch nicht merklich von der Tangente im Nullpunkt abweichen, die so erhaltenen Werte also die wahre Leitfähigkeit in sehr guter Näherung darstellen. In Tabelle 8 sind die aus den angegebenen Kurven und weiteren, in Fig. 12 und 13 nicht dargestellten Messungen berechneten spezifischen Leitfähigkeiten zusammengestellt. Es ergibt sich daraus die Leitfähigkeit sowohl für die Leuchtgasflamme als auch für die Alkoholflamme proportional der Quadratwurzel aus der Metallkonzentration. Das zeigt sehr schön die gute Übereinstimmung der beobachteten Werte mit den aus dem jeweils in der $^1/_{100}$-normal-Flamme gefundenen Wert unter Annahme der Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes berechneten Werten (die unter den gefundenen in den jeweils mit „berechnet“ bezeichneten Zeilen stehen). Zu weiterer Prüfung des Konzentrationszusammenhangs wurden einige Versuchsreihen so umgerechnet, daß die in der konzentriertesten Flamme erhaltene Leitfähigkeit gleich 100 gesetzt wurde und mit den in entsprechendem Verhältnis umgerechneten Leitfähigkeiten der weniger Metall

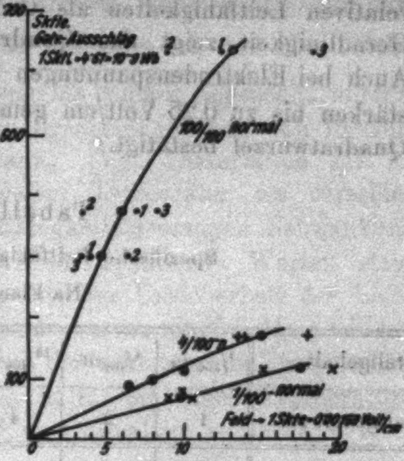


**Fig. 13.**
**Konzentrationsabhängigkeit in der Alkoholflamme (Na) 30. V. 22. Temp. = 2050° abs.**

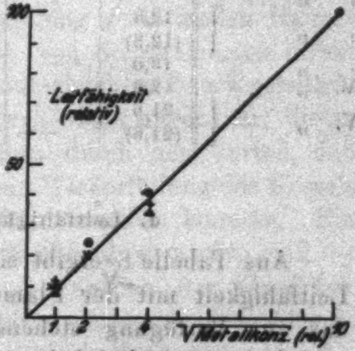


**Fig. 14.**
**⊙ 25. III. 22. 1985° abs.**
**+ 25. III. 22. 2005° abs.**
**× 30. IV. 22. 2050° abs. (Alkoh.)**
**△ 5. IV. 22. 2005° abs.**

enthaltenden Flamme in Fig. 14 so eingetragen wurde, daß die Quadratwurzel aus der Konzentration als Abszisse, die relativen Leitfähigkeiten als Ordinaten gewählt wurden. Die Geradlinigkeit zeigt das Quadratwurzelgesetz gut bestätigt. Auch bei Elektrodenspannungen bis zu 1500 Volt, wobei Feldstärken bis zu 0,25 Volt/cm gemessen wurden, zeigte sich die Quadratwurzel bestätigt.

Tabelle 8.

Spezifische Leitfähigkeit in $10^{-8} \cdot \frac{1}{\Omega}$.

Na-Flamme.

| Metallgehalt | $^1/_{100}$-n. | $^4/_{100}$-n. | $^{16}/_{100}$-n. | $^{100}/_{100}$-n. | Bemerkungen | Gasdruck cm | Te |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\sqrt{\text{Metallgehalt rel.}}$ | 1 | 2 | 4 | 10 | | | |
| 17. III. 1922 | 10,0 | 16,7 | — | — | — | 119 | 19 |
| 21. „ „ | 12,5 | 25,8 | — | — | — | 125 | – |
| 21. „ „ | 15,0 | 23,3 | — | — | — | 120 | – |
| 23. „ „ vorm. | — | 20,0 | 41,0 | — | — | 125 | – |
| 23. „ „ nachm. | — | 18,3 | 48,5 | — | — | 125 | – |
| 25. „ „ | 9,24 | 21,2 | 37,0 | 86,4 | beob. | 116 | 19 |
| | (9,24) | (18,5) | (36,96) | (92,4) | berech. | | |
| 25. „ „ | — | — | — | 80,4 | beob. | 120 | 19 |
| 25. „ „ | 12,3 | — | 43,7 | 102,0 | beob. | 110 | 20 |
| | (12,3) | — | (48,2) | (123,0) | berech. | | |
| 28. „ „ | 13,0 | — | — | 99,0 | beob. | 116 | 19 |
| 5. IV. „ | 12,8 | — | 43,8 | 137,0 | beob. | 110 | 20 |
| 30. V. „ | 21,6 | — | 40,2 | 201,0 | beob. | Alkoholflamme | 20 |
| | (21,6) | — | (43,2) | (216,0) | berech. | | |

### 4. Leitfähigkeit und Temperatur.

Aus Tabelle 8 ergibt sich außerdem ein starker Gang der Leitfähigkeit mit der Flammentemperatur. Leider ist jedoch das zur Verfügung stehende Temperaturbereich wegen der praktischen Schwierigkeit starker Variation zu klein geblieben, um den Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Temperatur zahlenmäßig festzulegen. Es müssen nämlich die beiden Werte bei 1950° und 2050° mit Vorsicht aufgenommen werden. Bei dem ersteren ist wegen der verwendeten geringen Metallkonzentration die Temperaturmessung als zweifelhaft anzusehen. Der zweite Wert bei 2050° muß, um mit den anderen Werten vergleichbar zu sein, aus den Messungen in der Alkoholflamme auf die Leuchtgasflamme umgerechnet werden nach Maßgabe des Konzentrationsverhältnisses und ergibt sich zu $181 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{1}{\Omega}$, wobei aber zu bedenken ist, daß eine solche Umrechnung nicht von vornherein als zulässig angesehen werden kann, da ja auch die Flammengasbeschaffenheit von Einfluß auf die Leitfähigkeit sein kann. (Vgl. Dissertation III. 1.) Ebenso zeigen auch bei gleicher Temperatur an verschiedenen Tagen angestellte Leitfähigkeitsmessungen Schwankungen, die z. B. bei den für 2005° erhaltenen Werten etwa 35 Proz. betragen, also mehr als der Unsicherheit der Leitfähigkeitsmessungen zugeschrieben werden darf. Als positives Ergebnis bleibt die Feststellung des sehr starken Temperaturganges der Leitfähigkeit, die z. B. bei einer Temperaturerhöhung von 1975° auf 2005° eine Zunahme von etwa 30 v. H. erfährt.

### 5. Leitfähigkeit und Atomgewicht.

Zum Vergleich der Leitfähigkeiten verschiedener Metalle wurde, da es nur auf Relativmessungen ankam, die Verwendung des Gasvorratskessels verlassen und das Leuchtgas unter Zwischenschaltung eines feine Regelung gestattenden Hahnes und eines Kessels zum Ausgleich von Schwankungen direkt aus der Leitung entnommen und auf gleichem Druck gehalten. Die Messungen wurden zwar dadurch etwas ungenauer; dieser Nachteil wurde indessen ausgeglichen durch den Vorteil, daß längere Versuchsreihen ohne die zur Wiederfüllung des Kessels notwendige Unterbrechung ausgeführt werden konnten. Ein Teil der Messungen wurde zur Nachtzeit gemacht, weil — zu gewissen Zeiten wenigstens — nachts der Gasdruck viel weniger schwankte als tagsüber, bzw. in den Abendstunden. Es wurden die Leitfähigkeiten von $^{1}/_{100}$-n.-, $^{9}/_{100}$-n.- und $^{10}/_{100}$-n.-Flammen von Lithium, Natrium und Kalium gemessen und in Tabelle 9 und (teilweise) in Fig. 15 eingetragen.

Es sind hier die aus den Feld-Strom-Kurven der Fig. 15 gefundenen Leitfähigkeiten (in willkürlich gewählter Einheit) in den mit „$\lambda_{\text{beob.}}$“ bezeichneten Spalten eingetragen. Aus den

### Tabelle 9.

| Metall | $\sqrt{A}$ | $^1/_{100}$-n. | | $^9/_{100}$-n. | | | $^{10}/_{100}$-n.[1] | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\lambda_{beob.}$ | $\frac{\lambda_{beob.}}{\sqrt{A}}$ | $\lambda_{beob.}$ | $\lambda_{ber.}$ | $\frac{\lambda_{beob.}}{\sqrt{A}}$ | $\lambda_{beob.}$ | $\lambda_{ber.}$ | $\frac{\lambda_{beob.}}{\sqrt{A}}$ |
| Li | 2,65 | 4,0 | 1,5 | 7,7 | 12,4 | 2,8 | 8,3 | 12,5 | 3,1 |
| | | 1,00 rel. | | | 3,10 rel. | | | 3,12 rel. | |
| Na | 4,80 | 7,5 | 1,55 | 14,0 | 22,5 | 2,95 | 15,4<br>17,6 | 23,7 | 3,2<br>3,65 |
| | | 1,00 rel. | | | 3,00 rel. | | | 3,16 rel. | |
| K | 6,25 | 10,0 | 1,6 | 20,0 | 32,2 | 3,2 | 25,0 | 33,7 | 4,00 |
| | | 1,00 rel. | | | 3,22 rel. | | | 3,37 rel. | |
| $\sqrt{\text{Konzentr. rel.}}$ | | 1,00 | | | 3,00 | | | 3,16 | |

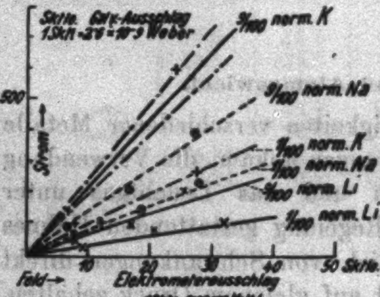


Fig. 15.

für die Natriumflammen gefundenen Werte ergibt sich bei Berücksichtigung des für Natrium bereits festgestellten Quadratwurzelgesetzes (vgl. Tabelle 8) das Verhältnis, in dem die beobachteten Leitfähigkeiten umzurechnen sind, um vergleichbar zu sein. Die so auf gleiches Maß umgerechneten Leitfähigkeiten sind unter „$\lambda_{ber.}$" eingetragen. Unter diesen stehen die Relativwerte, die sich ergeben, wenn die Leitfähigkeiten der $^1/_{100}$-normal-Flammen gleich 1 gesetzt werden. Schließlich sind noch in den mit $\frac{\lambda_{beob.}}{\sqrt{A}}$ überschriebenen Spalten die Quotienten aus Leitfähigkeit und Wurzel aus dem Atomgewicht des betreffenden Metalls eingetragen. Die Zahlen zeigen: 1. Die Quotienten $\frac{\lambda_{beob.}}{\sqrt{A}}$ sind für alle drei Metalle innerhalb eine Vertikalspalte annähernd gleich; es ist also die Leitfähigkeit der Alkalimetallflammen der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht proportional. 2. Die Relativzahlen für die Leitfähigkeiten sind den in der letzten Zeile eingetragenen Relativwerten der Quadratwurzel aus der Konzentration nahe gleich, was die Gültigkeit des Konzentrationsgesetzes auch für Lithium- und Kaliumflammen beweist.

---

[1] Zwei Beobachtungsreihen.

### 6. Leitfähigkeit der Flamme bei gleichzeitigem Vorhandensein zweier Metalle.

Es erschien ferner wünschenswert, zu erfahren, ob die durch die Anwesenheit eines Metalldampfes in der Flamme hervorgerufene Leitfähigkeit durch Hinzubringen des Dampfes von einem andern Metall beeinflußt wird in dem Sinn einer Änderung der jedem Metall eigentümlichen Elektronenerzeugung, oder ob die Elektronenerzeugungsvorgänge an den Metallatomen unabhängig von der Anwesenheit anderer (gleichartiger oder fremder) Metallatome sind. Es wurden daher in zusammenhängender Meßreihe eine $^1/_{100}$-normale Lithiumflamme, eine $^1/_{100}$-normale Natriumflamme und eine Flamme untersucht, die gleichzeitig $^1/_{100}$-normal lithiumhaltig und $^1/_{100}$-normal natriumhaltig war. In Fig. 16 sind die Ergebnisse zweier Meßreihen zusammengefaßt. Die Leitfähigkeiten in relativen Zahlen ergeben sich daraus für die

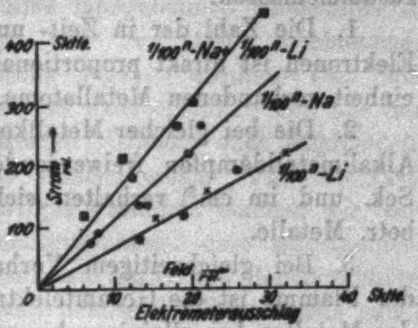


Fig. 16.

| | |
|---|---|
| Lithiumflamme zu | 10 (in willkürl. Einheit) |
| Natriumflamme zu | 16,5 |
| (Li + Na) Flamme zu | 22,5. |

Unter der Voraussetzung, daß die Elektronenerzeugungsvorgänge in einer Metallflamme durch Zusatz fremden Metalldampfes nicht beeinflußt werden, d. h. daß

$$Z_{e\,(\mathrm{Li}+\mathrm{Na})} = Z_{e\,\mathrm{Li}} + Z_{e\,\mathrm{Na}}\,,$$

würde folgen:

$$\text{Leitfähigkeit}_{(\mathrm{Na}+\mathrm{Li})} = \sqrt{(\text{Leitf.}_{\mathrm{Li}})^2 + (\text{Leitf.}_{\mathrm{Na}})^2}\,,$$

was im vorliegenden Fall die Relativleitfähigkeit der (Lithium + Natrium)-Flamme zu 21 willk. Einheiten ergeben müßte. Wie ersichtlich ist, weicht die tatsächlich gefundene Leitfähigkeit von der so berechneten nicht mehr ab, als aus Versuchsfehlern erklärbar ist, was Unabhängigkeit der Elektronenerzeugung am Metallatom von der Anwesenheit anderer Metallatome anzeigt.

### Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der in diesem Teil beschriebenen Untersuchungen lassen sich bei Berücksichtigung der in der Einleitung aufgestellten theoretischen Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Zahl der Elektronenerzeugungen folgendermaßen zusammenfassen:

1. Die Zahl der in Zeit- und Raumeinheit freiwerdenden Elektronen ist direkt proportional der Zahl der in der Raumeinheit vorhandenen Metallatome.

2. Die bei gleicher Metallkonzentration aus verschiedenen Alkalimetalldämpfen freiwerdenden Elektronenzahlen (in der Sek. und im cm$^3$) verhalten sich wie die Atomgewichte der betr. Metalle.

3. Bei gleichzeitigem Vorhandensein zweier Metalle in der Flamme ist die Gesamtelektronenzahl die Summe der von den Metallen bei alleiniger Anwesenheit gelieferten Elektronenzahlen; es wird also der Elektronenerzeugungsvorgang an den Atomen eines Metalls nicht beeinflußt durch das gleichzeitige Vorhandensein fremder Metallatome.

4. Einige Angaben über Metallatomzahl und spez. Leitfähigkeit seien hier noch zusammengestellt, wenn auch die absoluten Zahlen nicht mit der für die Relativzahlen durchgeführten Genauigkeit gemessen werden können.

Tabelle 10.

| | Metallatome im cm$^3$ | Spez. Leitf. $10^{-6} \cdot \frac{1}{\Omega}$ | Temperatur ° abs. |
|---|---|---|---|
| Reine Flamme . . . . . . | — | 0,5—0,8 | — |
| $^1/_{100}$-n. Na-Leuchtgasflamme . | $6{,}28 \cdot 10^{12}$ | 10—15 | 2000 |
| $^{100}/_{100}$-n. Na-Leuchtgasflamme . | $6{,}28 \cdot 10^{14}$ | 100—140 | 2000 |
| $^{100}/_{100}$-n. Na-Alkoholflamme . | $7{,}56 \cdot 10^{14}$ | 200 | 2050 |

## IV. Teil.

### Schlüsse aus den Versuchsergebnissen und Vergleich mit Ergebnissen früherer Untersuchungen.

Aus den in Teil III erhaltenen Ergebnissen seien nun Schlüsse über die Art des Elektronenerzeugungsvorganges gezogen. Darüber hat Hr. Lenard 1905 die Annahme gemacht, daß aus Metallatomen Elektronen dann befreit werden, wenn zwei Atome einander so nahe kommen, daß die Kraftfelder sich teilweise durchdringen, und hat die Erscheinung durch die Bezeichnung „Nähewirkung“ gekennzeichnet.[1] In der Flamme tritt die erforderliche große Annäherung der Atome bei Gelegenheit der gaskinetischen Zusammenstöße ein; die Berechnung der für die Flamme maßgebenden Stoßzahlen ist von Hrn. Lenard in zwei 1911 bzw. 1914 erschienenen Arbeiten[2] über Flammenleitung gegeben worden. Das Leitvermögen der reinen Flamme ist wahrscheinlich den aus den metallähnlichen Wasserstoffatomen (vielleicht auch Kohlenstoffatomen) befreiten Elektronen zuzuschreiben. Für das Leitvermögen der metalldampfhaltigen Flammen machen wir, veranlaßt durch unsere Versuchsergebnisse, eine allgemeinere Annahme als die von Hrn. Lenard auf Grund der Ergebnisse der Hrrn. Ebert und Andrade benutzte. Wir nehmen außer Nähewirkung der Metallatome untereinander auch Nähewirkung der Metallatome mit den Flammenmolekülen an. Man hat dann für die Elektronenbefreiungszahl $Z_e$ die Gleichung:

$$Z_e = c_m q_m n^2 \varphi^2 + c_g q_g n \varphi N + c_g' \cdot q_g' \cdot N^2,$$

wobei im Anschluß an die von Hrn. Lenard eingeführten Bezeichnungen und Definitionen bedeuten soll:

$c_m$ die sekundliche Stoßzahl eines Metallatoms mit einem Metallatom dividiert durch die Zahl der Metallatome im cm$^3$.

$c_g$ die sekundliche Stoßzahl eines Metallatoms mit einem Flammengas-Molekül dividiert durch deren Zahl im cm$^3$.

---

[1] Ann. d. Phys. 17. S. 243ff. 1905. Daß das gute Leitvermögen der Flammen auf Gegenwart schnell wandernder, freier Elektronen beruht, war bereits früher gezeigt worden. (Ann. d. Phys. 9. S. 642. 1902.)

[2] Heidelb. Akad. A 34. 1911 und A 17. 1914.

| | |
|---|---|
| $c_g'$ | die sekundliche Stoßzahl eines Moleküls der Flammengase mit seinesgleichen dividiert durch ihre Anzahl im cm³. |
| $n$ | die Zahl der Metallatome im cm³. |
| $\varphi$ | den Bruchteil dieser Zahl, der „aktiv“ ist. |
| $N$ | die Zahl der Flammengasmoleküle im cm³. |
| $q_m$, $q_g$, $q_g'$ | die „Emissivitätskonstanten“, d. h. die Zahlen, mit denen die entsprechenden Stoßzahlen zu multiplizieren sind, um die Zahl der freiwerdenden Elektronen zu erhalten, wobei $q_g$ und $q_g'$ sich auf alle Flammenmoleküle beziehen sollen, also auch sehr klein sein können, wenn die Zahl der „aktiven“ Flammenmoleküle nicht gleich $N$ ist. |

Man sieht, daß die drei Summanden rechts in der Gleichung für $Z_e$ die drei als möglich angenommenen Teilvorgänge der Elektronenbefreiung darstellen.

Die in Teil III gefundenen Ergebnisse lassen sich nun so deuten, daß von diesen drei Teilvorgängen der erste und der dritte gegenüber dem zweiten nur sehr geringe Beiträge liefern. Wäre nämlich der erste Vorgang, die Nähewirkung der Metallatome aufeinander, stark in Betracht kommend, so müßte $Z_e$ proportional dem Quadrat der Metallkonzentration sein. Bei hauptsächlichem Stattfinden des dritten Vorganges müßte die Leitfähigkeit der metallfreien Flamme sehr groß sein und es dürfte die Leitfähigkeitssteigerung durch Einbringen von Metall nicht so groß sein gegenüber dem Leitvermögen der reinen Flamme, wie dies tatsächlich der Fall ist.

Eine Überschlagsrechnung der Stoßzahlen erlaubt zu ermitteln, welche Werte man der Emissivitätskonstanten $q_m$ zuschreiben müßte, falls ein in unseren Versuchen noch merklicher Bruchteil der freien Elektronen durch Nähewirkung von Metallatom auf Metallatom geliefert werden sollte. Hr. Lenard hat 1914[1]) für die sekundliche Stoßzahl eines Alkalimetallatoms mit seinesgleichen für alle Alkalimetalle einen nahezu gleichen Wert, $c_m = 7{,}7 \cdot 10^{-10}$, berechnet. Für die Stoßzahl der Flammenmoleküle untereinander ergibt sich bei Zugrundelegung der von Hrn. Lenard benutzten Werte $c_g' = 5 \cdot 10^{-9}$[2]); für die sekundliche Zahl der Zusammentreffen von Flammenmolekülen und Metallatomen ungefähr der gleiche Wert, wenn als Metall Natrium gewählt wird.

---

[1] Heidelb. Akad. A 17. S 10. 1914.

[2] Im Anschluß an Hrn. Lenards Verfahren berechnet.

Die für eine Na-Konzentration von $n = 6 \cdot 10^{14} \frac{\text{akt. Atome}}{\text{cm}^3}$ sich hieraus ergebenden Elektronenbefreiungszahlen sind dann:

$Z_{e,m} = 3 \cdot 10^{20}\, q_m$ für Nähewirkung zwischen Metall und Metall,

$Z_{e,g} = 1 \cdot 10^{25}\, q_g$ für Nähewirkung zwischen Metall und Flammengasen,

$Z_{e,\,\text{Flamme}} = 6 \cdot 10^{28}\, q_g'$ für Nähewirkung zwischen Flammenmolekülen und Flammenmolekülen.

Dabei ist $N$ gleich der Zahl sämtlicher Flammengasmoleküle in cm³ gesetzt; $N = 3{,}5 \cdot 10^{18}$. Die Gesamtzahl der Elektronenbefreiungen ist:

$Z_{e\,1/1} = 3 \cdot 10^{20} q_m + 1 \cdot 10^{25} q_g + 6 \cdot 10^{28} q_g'$ für $^{100}/_{100}$-n.-Flamme,

$Z_{e\,1/100} = 3 \cdot 10^{16} q_m + 1 \cdot 10^{23} q_g + 6 \cdot 10^{28} q_g''$ für $^{1}/_{100}$-n.-Flamme.

Da die Leitfähigkeit der reinen Flamme nur sehr klein ist gegenüber der der Metallflamme (etwa $^{1}/_{10}$ der $^{1}/_{100}$-n.-Flamme und nur $^{1}/_{100}$ der Normalflamme), kann man die durch Zusammentreffen von Flammenmolekülen untereinander hervorgerufene Elektronenemission zunächst vernachlässigen, denn sie kann nur den Betrag $1 : \sqrt{100^2 - 1}$ also $\frac{1}{99{,}95}$, bzw. $1 : \sqrt{100 - 1} = \frac{1}{99{,}5}$ ausmachen. Das in den vorliegenden Versuchen festgestellte Quadratwurzelgesetz der Konzentration besagt, daß die bei den $3 \cdot 10^{20}$ ($3 \cdot 10^{16}$) Stößen zwischen Metallatomen freiwerdende Elektronenzahl gegenüber der bei den $10^{25}$ ($10^{23}$) Stößen zwischen Metallatomen und Flammenmolekülen nicht in Betracht kommt. Vergleicht man nämlich diese Zahlen für eine $^{1}/_{100}$-normale und eine $^{1}/_{1}$-normale Natriumflamme, so ergibt sich:

$$Z_{e\,1/100} = 3 \cdot 10^{16}\, q_m + 1 \cdot 10^{23}\, q_g\,,$$

$$Z_{e\,1/1} = 3 \cdot 10^{20}\, q_m + 1 \cdot 10^{25}\, q_g\,.$$

Die Leitfähigkeitsmessungen ergaben: $Z_{e\,1/100} : Z_{e\,1/1} = 1 : 100$. Wenn nun in der $^{1}/_{100}$-n.-Flamme der erste Elektronenbefreiungsvorgang auch nur 1 v. H. der Elektronenmenge lieferte, die der zweite (Metall und Flammengase) ergibt, was $q_m = {}^1/_3 \cdot 10^5 q_g$ entspräche, so müßte das Verhältnis: $Z_{e\,1/_{100}} : Z_{e\,1/_1} = 1 : 200$ sein; das Verhältnis der Leitfähigkeiten wäre dann 1 : 14. Bei einer Elektronenlieferung durch die reine Metallwirkung in der Größe von 2 v. H. der Lieferung durch Metall-Gas-Wirkung, also bei $q_m = {}^2/_3 \cdot 10^5 q_g$, wäre $Z_{e\,1/_{100}} : Z_{e\,1/_1} = 1 : 300$, das Verhältnis der Leitfähigkeiten 1 : 17. Selbst wenn man annimmt, daß das Bestehen des Verhältnisses 1 : 14 (statt 1 : 10) durch Versuchsfehler verdeckt worden sei (da diese etwa 20 Proz. betragen konnten), hätte dies doch im zweiten Falle (beim Verhältnis 1 : 17) nicht mehr sein können. Durch die Leitfähigkeitsversuche ist also festgestellt, daß sicher $q_m < {}^2/_3 \cdot 10^5 q_g$. Es ist damit nicht gesagt, daß $q_m = 0$ sei, daß also gar keine Elektronenerzeugung beim Zusammentreffen zweier Metallatome stattfinde, sondern nur, daß in der Flamme, wo die Zahl solcher Zusammentreffen sehr klein ist gegenüber der Zahl der Zusammentreffen von Metallatomen mit Flammenmolekülen, auch die bei solchen Zusammentreffen erzeugte Elektronenzahl nicht merklich ist gegenüber der bei Zusammentreffen der zweiten Art erzeugten Zahl von Elektronen.

Der Zusammenhang der Leitfähigkeit mit dem Atomgewicht, bzw. der Elektronenerzeugungszahlen mit dem Atomgewicht zeigt an, daß die Emissivitätskonstante dem Atomgewicht direkt proportional ist. Das Steigen der Elektronenabgabe mit steigendem Atomgewicht wurde von Hrn. Lenard schon im Jahre 1905[1]) gefunden und die Proportionalität der Emissivität mit dem Atomgewicht später aus dem von Hrn. Marx gefundenen Quadratwurzelzusammenhang der Atomgewichte mit der („vermeintlichen") Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen abgeleitet.[2]) Durch die hier mitgeteilten Ergebnisse werden also die Feststellungen Hrn. Lenards durchaus bestätigt. Zu bemerken ist, daß Hr. Wilson[3]) ebenfalls eine Beziehung zwischen der Umladungszahl und dem Atomgewicht abgeleitet hat, wonach die Umladungszahl (bei ihm mit $f$ bezeichnet) proportional der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht ist. Dazu ist aber folgendes zu sagen: Hr. Wilson

---

1) Ann. 17. S. 231. 1905.

2) P. Lenard, Heidelb. Akad. A 17. S. 25ff. 1914.

3) Phil. Mag. (6) 21. S. 713. 1911.

hat bei seiner Ableitung die Annahme gemacht, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der positiven Träger der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht des Metalls umgekehrt proportional sei. Auf die Nichtübereinstimmung dieser Annahme mit den von Hrn. Lenard schon 1900 gegebenen genügend zutreffenden Formeln für die Wanderungsgeschwindigkeit hat schon Hr. Andrade[1]) hingewiesen. Ferner gilt die Wilsonsche Rechnung auch nur für den Fall, daß $f$ sehr klein gegen eins ist; die von ihm berechneten $f$-Werte sind aber z. T. (vgl. a. a. O. S. 716) sehr nahe gleich eins. Außerdem ist die Übereinstimmung der von Hrn. Wilson berechneten $f$-Werte mit den durch die experimentellen Ergebnisse geforderten Werten sehr unbefriedigend, also durchaus nicht als Rechtfertigung seiner, wie wir sahen, unzutreffenden Ableitungen anzusehen, so daß im ganzen Hrn. Wilson nicht einmal eine einwandfreie Bestätigung des 6 Jahre früher von Hrn. Lenard schon gut begründeten Ergebnisses des Ansteigens der Elektronenabgabe mit dem Atomgewicht zugeschrieben werden kann.

Die Feststellung, daß die Elektronenemission eines Metalldampfes von der gleichzeitigen Anwesenheit des Dampfes eines anderen Metalls unabhängig ist, bestätigt das aus dem Konzentrationszusammenhang gewonnene Ergebnis, daß Elektronenbefreiung in Metallflammen in überwiegendem Maße bei Zusammentreffen der Metallatome mit Flammenmolekülen eintritt.

Gegenüber dem Ergebnis unserer an die Leitfähigkeitsbestimmungen sich anschließenden Überlegungen hat Hr. Andrade[2]) aus seinen Versuchen über die Abhängigkeit der Umladungen vom Druck den Schluß gezogen, daß es sich in der Flamme um Nähewirkung nur zwischen Metallatomen handle.

Der zugrundeliegende, sich allerdings durch seine Einfachheit empfehlende Gedanke war der, daß durch Änderung des Druckes die Zahl $N$ der Flammenmoleküle geändert und der Einfluß dieser Änderung auf die Elektronenemission durch

---

1) Vgl. hierzu auch Diss. Andrade, Heidelbg. S. 42. 1911.

2) Diss. Heidelbg. 1911; siehe auch Phil. Mag. (6) **23**. S. 865. 1912 und (6) **24**. S. 15. 1912; vgl. auch P. Lenard, Heid. Akad. A **34**. 1911 und A 17. 1914. Die Untersuchung erfolgte hier in erster Linie mittels der von Hrn. Lenard gefundenen Schiefe des Dampfstreifens im elektrischen Felde.

die in konstant gehaltener Konzentration vorhandenen Metallatome untersucht werden kann. Im Einzelnen sieht man folgendes: Die Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit nach der Methode des schiefen Dampfstreifens ergibt das Produkt aus der Wechselzahl $\beta$ und der Wanderungsgeschwindigkeit bei dauernder Ladung des Trägers. Nun gelten für die Größe $\beta$ die Beziehungen:

Es ist $n\beta = Q$, wenn die Flamme elektrisch neutral ist; damit ergibt sich

$$Z_n = c_q \tau n \beta \cdot Q = c_q \tau n^2 \beta^2 .$$

Nun ist bei Nähewirkung zwischen Metallatomen allein

$$Z_e = c_m q_m n^2 \varphi^2 ,$$

bei solcher zwischen Metallatomen und Flammenmolekülen dagegen

$$Z_e = c_g q_g n \varphi N ,$$

wobei $N$ die bereits erwähnte Bedeutung hat. Aus diesen Beziehungen und der im Gleichgewichtszustand geltenden Gleichung:

$$Z_e = Z_n$$

ergibt sich für $\beta$ im

$$\text{ersten Fall: } \beta = \varphi \sqrt{\frac{c_m q_m}{c_q \tau}} ,$$

dagegen im

$$\text{zweiten Fall: } \beta = \sqrt{\frac{c_g q_g \varphi N}{c_q \tau \cdot n}} .$$

Bei Konstanthalten der Metallkonzentration $n$ ist also $\beta$ im ersten Fall unabhängig vom Druck, im zweiten Fall dagegen proportional der Quadratwurzel aus dem Druck. Da die Wanderungsgeschwindigkeit der dauernd geladenen Träger dem Druck umgekehrt proportional ist, muß sich für die beobachtbare Wanderungsgeschwindigkeit ergeben:

im ersten Fall $W_{\text{beob.}}$ proportional $1/p$,

im zweiten Fall $W_{\text{beob.}}$ proportional $\frac{1}{\sqrt{p}}$.

Hr. Andrade hat nun bei seinen Untersuchungen das erstere gefunden und in der erwähnten Weise gedeutet. Seine Versuche sind jedoch auf Grund der hier gemachten Erfahrungen mit Vorsicht aufzunehmen und etwa wie folgt zu beurteilen:

Was die Methode des schiefen Dampfstreifens anlangt, so erscheint es nach den hier beigebrachten Erfahrungen fraglich, ob sie zur genügend genauen Bestimmung der Größe $\beta$ geeignet ist, wobei im besonderen fraglich ist, ob die bei der Ableitung der Gleichung für $\beta$ gemachte Voraussetzung der elektrisch neutralen Flamme genügend erfüllt ist. — Aus unseren Überlegungen (vgl. Einl.) ergibt sich, daß das nur an demjenigen Punkt in der Flamme der Fall ist, wo das Feld ein Minimum aufweist, also am Wendepunkt der Spannungskurve. Mißt man das Feld in der Flamme mittels zweier Sonden, so muß außerdem noch vorausgesetzt werden, daß das Feld in dem zwischen den Sonden befindlichen Teil der Flamme konstant ist, eine Bedingung, die immer nur angenähert erfüllt ist und auch nur bei kleinen Feldern, wie sich bei näherer Untersuchung der Feldverhältnisse zeigte (vgl. Teil I). Es ist schon bei einem Betrag des kleinsten Feldwertes von 0,3 Volt/cm die Länge des annähernd linearen Teils des Feldes nicht größer als etwa 3 mm bei 3000 Volt Elektrodenspannung und 40 mm Abstand der gekühlten Kathode von der Anode. Nun sind aber die bei den Dampfstreifenmessungen durch die Sonden angezeigten „Feld“-stärken außerordentlich viel größer. Es ist also sicher, daß bei den von den Hrrn. **Ebert**, **Andrade** und **Wilckens** ausgeführten Sondenmessungen nicht das Feldminimum wirklich gemessen worden ist, ja es ist überhaupt fraglich, ob die Sonden den Ort des Minimums zwischen sich eingeschlossen hatten.[1] Auf jeden Fall ist also das gemessene „Feld“ viel größer als das wirkliche Feld an dem Orte, wo Neutralität der Flamme statthat. Das läßt sich auch aus der von den genannten Herren beobachteten Abnahme des „Feldes“ mit wachsendem Metallgehalt der Flamme schließen. Diese gibt z. B. Hr. **Ebert** in Tabelle 13 seiner Abhandlung. Die dazugehörigen Metallkonzentrationen (ausgedrückt durch die Verdampfungsgeschwindigkeit) lassen sich aus Kurve 5 a. a. O. entnehmen. Es ergibt sich folgender Zusammenhang:

---

[1] Es ist außerdem zu berücksichtigen, daß die Feldmessung bei derartig hohen Feldern und ganz besonders im abgeschlossenen Druckraum sehr große Schwierigkeiten bietet, worauf schon Hr. **Lenard** hingewiesen hat (vgl. Heidelb. Akad. A 34. S. 5. Anm. 8. 1911).

Tabelle 11.

| Verdampfungsgeschw. $\frac{g}{sec} \cdot 10^{-8}$ | „Feld“ $\frac{Volt}{cm}$ |
|---|---|
| 23,5 | 190 |
| 19,0 | 330 |
| 18,5 | 350 |
| 2,5 | 590 |

„Feld“ ist der Quotient aus gemessener Spannungsdifferenz der Sonden und ihrem Abstand.

Ebenso hat auch Hr. Wilckens beobachtet, daß bei Anwesenheit von sehr viel Metall im Dampfstreifen das „Feld“ sehr klein wird.

Nun ist aber nach meinen Messungen das Feld, wenn es an dem Ort des Minimums gemessen wird, nicht abhängig von der Metallkonzentration. Das gleiche hat auch Hr. Wilckens bei Untersuchung der sehr kleinen Felder bei wenigen Volt Elektrodenspannung gefunden (vgl. Diss. Wilckens, S. 14).

Die Elektronen- bzw. Trägerkonzentration beeinflußt nur die Spannungsverteilung und zwar derart, daß bei zunehmender Metallkonzentration sich der annähernd lineare Teil der Spannungskurve mehr und mehr ausbreitet, wobei gleichzeitig der Kathodenfall größer wird. Die Neigung der Kurve im Wendepunkt, also das Feldminimum, wird dagegen nicht geändert. Wendet man dies auf die „Feld“messungen im Dampfstreifen an, so muß man das dort beobachtete Abnehmen des „Feldes“ mit wachsender Metallmenge der Ausbreitung des nahe linearen Gefälles zuschreiben. Dann ergibt aber die Sondenmessung gar nicht das tatsächlich vorhandene Feld, weil ja die Grundbedingung für die Brauchbarkeit der Doppelsonde, nämlich die Konstanz des Feldes über die von den Sonden umfaßte Strecke, nicht erfüllt ist. Die Änderung des Feldes zwischen den Sonden kann nun in zweierlei Weise erfolgen:

I. Das Feld hat zwischen den Sonden ein Minimum.

II. Die Feldstärke nimmt von der Kathode gegen die Anode zu dauernd ab.

Im ersten Fall ergibt sich für die Beurteilung der Werte folgendes: Es kann das Minimum des Feldes in dem Teil des Dampfstreifens (oder wenigstens in dessen nächster Nähe) liegen, dessen Ablenkung beobachtet wird, also in der Streifenmitte[1]), oder es kann mehr nach einem Rand des Streifens zu verschoben sein. So lange nun die Metallkonzentration klein ist, ergibt die Sondenmessung immer eine Feldstärke, die größer ist als das Minimumfeld. Für die Berechnung von $\beta$ ist aber die Kenntnis des Minimumfeldes erforderlich, es wird also im vorliegenden Fall (Minimum in Streifenmitte) eine falsche Feldstärke eingesetzt. Liegt andererseits das Feldminimum nicht in der Nähe der Streifenmitte, so gibt zwar die Sondenmessung das Feld in der Mitte, wo die Ablenkung gemessen wird, einigermaßen richtig wieder (wenn das Feldminimum auf einen kleinen Bereich beschränkt ist — also bei kleinen Metallkonzentrationen), aber es ist in diesem Falle die Neutralitätsbedingung nicht gewahrt für den Ort, der zur Bestimmung von $\beta$ herangezogen ist.

Der zweite Fall kommt für Beobachtungen am Dampfstreifen nicht in Betracht, da bei seinem Zutreffen die Metallatome dauernd geladen sein müßten, was nicht in Einklang steht mit den Beobachtungen Hrn. Lenards, wonach die Hauptserie stets von neutralen Atomen ausgesandt wird.

Es läßt sich also aus den Beobachtungen Hrn. Andrades über den Zusammenhang der Dampfstreifenschiefe mit dem Druck kein bindender Schluß ziehen, der mit unserer auf Grund der Leitfähigkeitsbestimmungen gemachten Annahme des Elektronenerzeugungsvorganges in Widerspruch stände.

---

[1]) Bei Hrn. Ebert wurde die Ablenkung der Streifenachse beobachtet; bei Hrn. Andrade wurde die Streifenablenkung als Differenz der Ablenkungen des Streifenrandes bei Streifen verschiedener Metallkonzentration beobachtet, was ebenfalls die Differenz der Ablenkungen der Streifenachsen ergibt. Bei Hrn. Wilckens ist im Text angegeben, daß der Streifenrand beobachtet wurde; die beigefügte Zeichnung scheint aber darauf hinzudeuten, daß beide Ränder beobachtet wurden und daraus die Ablenkung der Mittellinie gefunden (vgl. Diss. Wilckens S. 20 und Fig. 4).

Hr. Andrade hat allerdings auch Leitfähigkeitsuntersuchungen angestellt, um aus dem Einfluß des Druckes auf die Leitfähigkeit auf die Art der Elektronenbefreiung schließen zu können. Es müßte sich wieder Unabhängigkeit der Elektronenzahl vom Druck ergeben, wenn die Elektronenerzeugung nur dem Zusammentreffen von Metallatomen mit Metallatomen zuzuschreiben wäre, im anderen Falle müßte ein Einfluß des Druckes bestehen. Zur Bestimmung der Leitfähigkeit ging Hr. Andrade[1]) von der Beobachtung aus, daß bei einem zwischen glühenden Elektroden befindlichen, diese jedoch nicht berührenden Dampfstreifen die Stromspannungskurven gerade Linien sind, so daß der Strom als (relatives) Maß der Leitfähigkeit angesehen werden kann. Das trifft für glühende Elektroden insofern zu, als nach späteren Beobachtungen Hrn. Wilckens[2]) das Feld bei nicht zu großen Elektrodenspannungen diesen proportional ist. Hr. Andrade maß nun bei verschiedenen Drucken und bei einer Elektrodenspannung von 100 Volt den Strom in einer Flamme, in die eine Strontiumsalzperle eingeführt war (in der oben angegebenen Weise) und glaubte aus seinen Messungen entnehmen zu können, daß die Leitfähigkeit der Flamme dem Druck umgekehrt proportional sei. Daraus wäre zu schließen, daß die Zahl der Elektronenbefreiungen vom Druck unabhängig ist, da die Leitfähigkeit $\lambda$ proportional $w \cdot \sqrt{\frac{Z_e}{c_q \tau}}$ ist, wobei $w$ dem Druck umgekehrt proportional ist. Nun ist aber die von Hrn. Andrade angegebene „Leitfähigkeit" der Flamme nicht dem Druck umgekehrt proportional, sondern etwa dem Quadrat des Druckes.[3]) Aber auch daraus lassen sich keine sicheren Schlüsse auf die Elektronenbefreiung ziehen, denn es zeigt sich bei kritischer Betrachtung der Andradeschen Versuche in bezug auf die Versuchsbedingungen auf Grund der im vorliegenden gesammelten Erfahrungen, daß es nicht möglich ist, daraus einwandfrei einen Schluß auf die Beeinflussung der Leitfähigkeit durch den Druck zu ziehen.[1] Zunächst ist es hier ebenso wichtig wie bei der Dampfstreifenmethode, die Metallkonzentration konstant zu halten. Während dies von Hrn. Andrade bei den Dampfstreifenbeobachtungen durchgeführt worden ist, fehlen im Fall der Leitfähigkeitsmessungen alle Angaben darüber. War die Metallkonzentration nicht konstant, so mußte bei höheren Drucken die Leitfähigkeit zu klein gefunden werden. Ferner hat Hr. Andrade bei den Versuchen über die Helligkeitsänderung mit dem Druck eine Temperaturerniedrigung um 100° C bei Erhöhung des Druckes von 1 auf 4 Atmosphären festgestellt, wodurch er die Verminderung der Helligkeit erklärt hat. Bei den Leitfähigkeitsversuchen ist aber dieser Temperaturunterschied nicht berücksichtigt. Nach meinen Ergebnissen muß aber damit eine beträchtliche Leitfähigkeitsverminderung verknüpft gewesen sein, die man auf kaum weniger als 100 Proz. schätzen darf. Bei Konstanthalten der Temperatur würde sich bei Hrn. Andrade's Versuchen eine wesentlich größere Leitfähigkeit ergeben haben. Eine weitere Fehlerquelle bildet die Nichtberücksichtigung des Druckeinflusses auf das Feld. Hr. Andrade hat zwar an anderer Stelle (vgl. Diss. S. 65) gefunden, daß das „Feld“ mit dem Druck zunimmt; in welcher Weise jedoch das wirklich maßgebende Feld vom Druck abhängt, läßt sich nach dem über die Sondenmessung Gesagten aus diesen Angaben nicht entnehmen. Es läßt sich also auch nicht sagen, ob es bei Druckänderung berechtigt ist, die Leitfähigkeit aus der Stromspannungskurve abzuleiten, da sie durch den Ausdruck $\frac{J}{F}$ gegeben ist (Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes vorausgesetzt). Zu all diesen Unsicherheiten kommt noch, daß man nichts weiß über die Abhängigkeit des Ausdrucks $c_q \mathfrak{r}$, d. h. der Größe $\mathfrak{r}$ vom Druck. Die Leitfähigkeit müßte bei Konstanthalten aller Versuchsbedingungen bei Nähewirkung der ersten Art proportional $\frac{1}{p\sqrt{\mathfrak{r}}}$ sein, bei Nähewirkung zwischen Metallatomen und Flammenmolekülen proportional $\frac{1}{\sqrt{p \cdot \mathfrak{r}}}$. Der Zusammenhang zwischen $\mathfrak{r}$ und dem Druck ist aber noch nicht einmal bei gewöhnlicher Temperatur einwandfrei bekannt[1]), und noch viel weniger bei den in der Flamme herrschenden Temperaturen, so daß auch hierdurch die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit mit einem unsicheren Faktor behaftet ist.

---

[1]) Dissert. Andrade S. 46.

[2]) Dissert. Andrade S. 46.

[3]) Darauf hat Hr. Marx hingewiesen (vgl. Ann. d. Physik 60. S. 584. 1916), der versucht hat, diesen Zusammenhang zu erklären aus einer Abhängigkeit des Rekombinationskoeffizienten $\tau$ vom Druck in Anlehnung an die von Hrn. Langevin hierfür gegebenen Beziehungen und unter Benutzung einer Schätzung von $\tau$ bei Flammentemperatur durch Hrn. Moreau.

---

[1] Auf die Unzulänglichkeit dieser Versuche ist auch schon von Hrn. A. Becker, Graetz' Handbuch III. S. 470. 1919 hingewiesen worden.

Die Versuche Hrn. Andrade's, die Mitwirkung der Flammenmoleküle bei der Elektronenerzeugung als nicht vorhanden nachzuweisen, müssen demnach als unzureichend bezeichnet werden, soweit sie sich auf Leitfähigkeit beziehen.[2]) Aber auch aus den Beobachtungen der Dampfstreifenschiefe in Abhängigkeit vom Druck kann, wie gezeigt, kein unsere Ergebnisse widerlegender Schluß gezogen werden.

Ein anderer bei Versuchen am Dampfstreifen nahe liegender einfacher Gedanke zur Erforschung der Vorgänge im Streifen war der, durch Änderung der Metallmenge im Streifen die Elektronenerzeugung zu ändern und den Einfluß auf die Umladungszahl zu untersuchen. Diese Untersuchungen wurden durch Hrn. Ebert[3]) ausgeführt. Es ergab sich aber Unabhängigkeit der beobachteten Wanderungsgeschwindigkeit von der Konzentration nur innerhalb eines gewissen Konzentrationsbereichs (der „Grenzzone“), außerhalb dessen sie stark mit der Konzentration ansteigt. Diese Erscheinung wurde von Hrn. Lenard[4]) auf das Vorhandensein von Kernen in der Flamme in beschränkter Zahl zurückgeführt, kann also über den Zusammenhang von Metallgehalt und Elektronenerzeugung keinen Aufschluß geben, und steht also auch mit den Ergebnissen der Leitfähigkeitsbestimmungen nicht in Widerspruch. Es sei nur kurz noch darauf hingewiesen, daß auch hier die Möglichkeit besteht, daß die kleinen Werte der Wanderungsgeschwindigkeit bei kleiner Metallkonzentration z. T. durch falsche Feldwerte vorgetäuscht sind, wodurch der Einfluß der von

---

1) Vgl. R. Seeliger, Graetz' Handbuch d. El. u. Magn. III. S. 381.

2) Wohl dementsprechend sind Schlüsse aus Hrn. Andrade's Leitfähigkeitsmessungen schon von Hrn. Lenard (Heid. Akad. A 34. 1911 und A 17. 1914) außer acht gelassen worden.

3) Diss. Heidelbg. 1911.

4) Heidelbg. Akad. A 17. S. 31 ff. 1914.

Hrn. **Lenard** auch auf anderem Wege festgestellten Kerne verstärkt erscheint.

Mit einigen Worten sei nun noch auf die von Hrn. E. **Marx**[1]) eingeführte Hypothese der lichtelektrischen Elektronenbefreiung in der Flamme eingegangen. Eine Anzahl von Bedenken gegen das Zutreffen dieser Annahme ist schon von Hrn. **Lenard**[2]) und Hrn. **Becker**[3]) vorgebracht worden, so daß hier mit Bezug auf die im Vorliegenden gewonnenen Ergebnisse nur kurz folgendes hinzuzufügen ist. Nach Hrn. **Marx** soll die lichtelektrische Elektronenabgabe der Alkalimetallatome in der Flamme als „Sättigungsabgabe" aufgefaßt werden. Dadurch sucht Hr. **Marx** der darin liegenden Schwierigkeit zu entgehen, daß durch äußere Lichtquellen keine bemerkbare Zunahme der Elektronenbefreiung zu erreichen ist.[4]) Es kann dann keine Beziehung zwischen der Emissivitätskonstanten $q$ und der Stärke der elektromagnetischen Strahlung der Flamme bestehen (vgl. hierzu Anm. 3). Mithin dürfte auch kein Einfluß der Flammentemperatur auf die Elektronenbefreiung statthaben, der aber nach den vorliegenden Ergebnissen sehr stark ist (vgl. hierzu Teil III, Abschn. 4). Es bietet also in dieser Hinsicht die vorliegende Untersuchung keinen Anlaß zur Annahme der lichtelektrischen Hypothese, obwohl der Zusammenhang der Leitfähigkeit mit der Metallkonzentration tatsächlich der gleiche ist, wie er sich nach Hrn. Marx' Hypothese ergeben müßte.

---

[1]) Ann. d. Phys. **50**. S. 521. 1916; Handb. d. Rad. Bd. IV. S. 712; Ann. d. Phys. **65**. S. 657. 1921.

[2]) P. **Lenard**, 4. Tätigkeitsbericht des Rad. Instituts der Univ. Heidbg. El.-Techn. Ztschr. Heft 41. 1916.

[3]) A. **Becker**, „Flammenleitung" in Graetz' Handb. III. S. 508.

[4]) Vgl. Anm. 2), sowie auch bereits von Hrn. **Marx** selbst angestellte Versuche (Ann. d. Physik **2**. S. 785. 1900). Man könnte fragen, woher es kommt, daß keinerlei deutliche Zeichen von lichtelektrischer Wirkung auf die freien, und nach Hrn. **Lenards** Nachweis stets zum Teil elektrisch neutralen Metallatome der Flamme auffindbar sind, während doch das freie feste Metall starke lichtelektrische Wirkung zeigt. Vielleicht liegt die Antwort darin, daß die starke lichtelektrische Wirkung bei nicht sehr kurzen Wellen gar nicht den freien Atomen zugehört, sondern vielmehr den mit fremden (Gas-) Atomen in loser Bindung befindlichen Atomen festen Metalls, bzw. in Metalldämpfen den bei nicht sehr hoher Temperatur stets, jedoch nur in beschränkter Anzahl, vorhandenen komplexen Metallmolekülen.

Ferner ist zu beachten, daß für die Lichtemission[1]) metalldampfhaltiger Flammen die gleiche Konzentrationsabhängigkeit besteht, wie für die Elektronenemission. Da aber die Erregung der Lichtemission den Zusammenstößen der Metallatome mit den Flammenmolekülen[2]) zuzuschreiben ist, liegt es nahe, auch die Elektronenemission der gleichen Ursache zuzuschreiben, wobei der Unterschied in der verschiedenen Häufigkeit von Lichtemission und Elektronenemission besteht. Es ist jedenfalls die Kenntnis von der Lichterregung als starke Stütze für die Nähewirkungsvorstellung der Elektronenbefreiung anzusehen. Hrn. Marx' lichtelektrische Theorie kann durch die formale Übereinstimmung mit der hier festgestellten Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit nicht gestützt werden, denn die Entwicklungen dieser Theorie sind durch die Benutzung allzu undeutlicher Vorstellungen (wie z. B. die der „Diffusion negativer Elektronen" bei Atmosphärendruck in der Flamme, vgl. Ann. 65. S. 665. 1921) und nicht genügend scharf definierter Begriffe (wie z. B. der „Emissivität" in lichtelektrischer Auffassung) in ihrem Werte stark beeinträchtigt. Es erscheint vorteilhafter, auf Grund der neu gewonnenen Erkenntnisse die Theorie der Flammenleitung in möglichst einfacher Weise neu aufzubauen, wobei die von Hrn. Lenard gegebenen Entwicklungen benutzbar bleiben nur mit Ausschaltung der Annahme, daß die Elektronenbefreiung hauptsächlich der Nähewirkung nur zwischen Metallatomen zuzuschreiben sei.[3])

## Zusammenfassung.

1. Es werden die Bedingungen aufgestellt für einwandfreie und zu Schlüssen auf die Elektronenerzeugungsvorgänge

---

[1]) M. Gouy, Thèse, Paris 1879 u. Ann. de Phys. (5) 18. S. 5. 1879.

[2]) P. Lenard, Heid. Akad. A 34. S. 19ff. 1911 u. A 17. S. 51ff. 1914.

[3]) Schon Herr A. Becker hat in seinem Bericht über Flammenleitung und deren Theorie (Graetz' Handbuch der Elektr. u. d. Magn. Bd. III. S. 508. 1919) hervorgehoben, daß die von Hrn. Lenard entwickelte Theorie in ihren Grundlagen gesichert erscheine, während die auf Grund der im Vorliegenden als nicht genügend einwandfrei erwiesenen Andradeschen Beobachtungen gemachte besondere Annahme über die Ursache der Elektronenbefreiung noch der weiteren Prüfung bedürfe.

verwertbare Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit metalldampfhaltiger Flammen unter Ausschaltung der Elektrodenwirkung. Sie sind folgende: Der Strom, der durch die eine Elektrode in die Flamme eintritt, muß ohne Verlust durch die andere Elektrode wieder austreten; außerdem muß die Stromdichte über die ganze Länge der Strombahn gleich sein. Es muß eine Stelle vorhanden sein, wo Gleichheit der positiven und negativen Trägerzahl, also Neutralität der Flamme als Ganzes herrscht. Als Merkmal des Vorhandenseins einer solchen Stelle ist das Auftreten eines Feldminimums anzusehen.

2. Prüfung verschiedener Formen von Elektrodenanordnungen auf die Erfüllung dieser Bedingungen ergibt:

Elektrodenanordnungen, in denen der Brenner einen Fremdkörper darstellt (aufrechte Platten- und Zylinderelektroden bei wagrechter Brennermündungsebene) bieten keine geeigneten Feldverhältnisse (Fehlen des Minimums) und zeigen Abhängigkeit der Stromdichteverteilung von der Spannung. Als einwandfrei in bezug auf die Feldverteilung ergibt sich eine Anordnung, bei der die breite Brennermündungsebene die eine Elektrode darstellt, der eine geeignet gebaute wagrechte Elektrode gegenüber gestellt wird. Genaue Bestimmbarkeit der Stromdichte in der Elektrodenebene wird gewährleistet durch Verwendung einer Schutzringanordnung. Diese Elektrode wird durch eine geeignete Vorrichtung gekühlt, und es wird nachgewiesen, daß bei den Messungen nur im Flammenvolumen erzeugte Elektronen an der Elektrizitätsleitung beteiligt sind.

3. Neubearbeitung der Sonden-Feldmeßweise nach Aufdeckung bisher nicht genügend beachteter Fehlerquellen, die bei kleinen Feldern wichtig werden, wobei zu bemerken ist, daß gerade die Anwendung kleiner Felder von besonderer Wichtigkeit ist für die Untersuchung der Hauptvorgänge bei der Flammenleitung. Es werden die bisher von anderen Verfassern mit Sonden ausgeführten Feldmessungen besprochen mit Rücksicht auf die Beachtung der angegebenen Fehlerquellen.

4. Auch die Leitfähigkeitsbestimmung durch Strommessung bei bekanntem Feld unterliegt Fehlerquellen, die besonders untersucht und berücksichtigt sind.

5. Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen sind folgende:

a) Die Leitfähigkeit der Alkalimetallflammen ist proportional der Quadratwurzel aus der Metallkonzentration.

Hierzu ist zu bemerken, daß eine solche Abhängigkeit schon von Hrn. Arrhenius[1]), später auch von den Hrrn. Wilson, Dawson und Smithells[2]) und von Hrn. Moreau[3]) gefunden wurde. Hr. Lenard hat aber in seinen Untersuchungen über den Mechanismus der Elektrizitätsleitung in Flammen (1911 und 1914) gezeigt, daß dieses Ergebnis der oben genannten Verfasser dem Mitwirken der Elektronenerzeugung durch die von ihnen benutzten glühenden Elektroden zugeschrieben werden kann und darauf hingewiesen, daß die Elektronenerzeugung im Volumen der Flamme einwandfrei nur dann beobachtet wird, wenn die Möglichkeit der Elektrodenmitwirkung ausgeschlossen ist. In der vorliegenden Arbeit ist einwandfrei gezeigt, daß das Quadratwurzelgesetz der Konzentration auch bei Ausschaltung von Elektrodenwirkung gültig ist, und damit die Möglichkeit zu unzweifelhaften Schlüssen auf die Vorgänge im Flammeninnern gegeben.

b) Die Leitfähigkeit der Alkalimetallflammen ist proportional der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht des Metalls.

c) Die Leitfähigkeit, die durch den Dampf eines Alkalimetalls erzeugt wird, ist unabhängig von der gleichzeitigen Anwesenheit des Dampfes eines anderen Metalls.

d) Die Leitfähigkeit der Alkalimetallflammen zeigt einen starken Gang mit der Temperatur.

6. Die aus diesen Ergebnissen zu ziehenden Schlüsse sind folgende:

a) Die Elektronenerzeugung in metalldampfhaltigen Flammen ist proportional dem Metallgehalt; sie findet statt beim Zusammentreffen der Metallatome mit den Flammenmolekülen durch Nähewirkung zwischen diesen. Nähewirkung zwischen Metallatomen untereinander, die besonders nach den Arbeiten Hrn. Andrade's hauptsächlich wirksam zu sein schien, kam nicht zur Geltung (ohne daß man sagen könnte, daß sie unwirksam sei).

---

[1]) Wied. Ann. 42. S. 18. 1891.

[2]) Proc. Roy. Soc. A 65. S. 120. 1899; Phil. Trans. 192. S. 499. 1899.

[3]) C. R. 135. S. 898. 1326. 1902; Ann. Chim. Phys. 30. S. 5. 1903.

b) Die Emissivitätskonstante der Alkalimetalle ist proportional dem Atomgewicht. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit früheren Feststellungen Hrn. Lenards.

c) Es wird gezeigt, daß aus den Untersuchungen der Hrrn. Ebert, Andrade und Wilckens über die Schiefe des Dampfstreifens im elektrischen Feld keine Einwände gegen die hier gezogenen Schlüsse hergeleitet werden können.

d) Außer anderem macht die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ein Zutreffen der lichtelektrischen Hypothese Hrn. Marx' sehr unwahrscheinlich, obgleich diese die gleiche Konzentrations- und Atomgewichtsabhängigkeit der Leitfähigkeit ergibt, welche wir als tatsächlich bestehend nachgewiesen haben.

Vorstehende Arbeit wurde in der Zeit von S.-S. 1919 bis W.-S. 1922/23 im radiologischen Institut der Universität Heidelberg auf Anregung und unter Leitung der Hrrn. Geheimrat Prof. Dr. Lenard und Prof. Dr. Becker ausgeführt. Ich möchte auch an dieser Stelle für mannigfache Beratung und Förderung meinen besten Dank aussprechen.

**Danzig-Langfuhr**, Physik. Instit. d. Techn. Hochschule,
Januar 1924.

## 2. *Flächenhafte Verteilung der Materie in der Einsteinschen Gravitationstheorie;*

### *von Kornel Lanczos.*

Hr. Sen hat in einer kürzlich erschienenen Arbeit[1]) eine Frage behandelt, die einer allgemeineren, von mir noch im Jahre 1921 angeschnittenen und Anfang 1922 abgeschlossenen Untersuchung untergeordnet ist. Ich hatte damals die fertige Arbeit unter dem Titel: „Untersuchung über flächenhafte Verteilung der Materie in der Einsteinschen Gravitationstheorie“ (Febr. 1922) an die „Annalen der Physik“ eingesandt, später aber, durch Gründe äußerer Art veranlaßt, von der ausführlichen Publikation Abstand genommen und mich darauf beschränkt, die gewonnenen Resultate im Rahmen einer anderen Arbeit[2]), die mir gleich Gelegenheit zu ihrer Anwendung bot, zu veröffentlichen, in der Annahme, daß die mathematischen Zwischenrechnungen von jedem, der für die Frage Interesse hat, ohne Schwierigkeiten nachgeholt werden könnten. Die von Hrn. Sen in Betracht gezogene Frage, „welche von solchen Unstetigkeiten bloße mathematische Unstetigkeiten sind und welche einen physikalischen Ursprung haben“, wird mit aller Deutlichkeit beantwortet (a. a. O., S. 541, Punkt 2). Es scheint mir jetzt, daß die Kürze meiner Mitteilung zu Mißverständnissen Veranlassung gegeben hat. Denn Hr. Sen beruft sich in seiner Arbeit folgendermaßen auf meine Publikation (S. 366): „Diese Arbeit betrifft die Entscheidung dieser Frage, die noch nicht systematisch behandelt worden ist. In einer Arbeit von Lanczos (Zitat), die vor kurzem erschienen ist, und ein anderes Problem behandelt, kommt einmal die Frage vor. Lanczos hat als Antwort einige Gleichungen aufgestellt, die sich alle auf ein bestimmtes Koordinatensystem beziehen, das nach Lanczos eine physikalische Bedeutung haben soll. Die Durchführung der betreffenden Transformation wird jedenfalls analytische Schwierigkeiten machen. In dieser Arbeit ist keinem Koordinatensystem ein Vorzug gegeben, und die Resultate sind absolut allgemein. Die Idee einer „metrischen Belegung" in einem Koordinatensystem, das nicht (nach der Bezeichnung von Lanczos) normal ist, wird überflüssig, und nach den Gleichungen (II) läßt sich unsere Frage ohne eine vorher erforderliche Koordinatentransformation beantworten." — In Wirklichkeit sind die von mir gegebenen Gleichungen sämtlich Tensorgleichungen und gelten daher in jedem beliebigen Koordinatensystem. Außerdem enthalten sie die Schlußresultate einer mathematisch eindeutig vorgeschriebenen Entwicklung, welche bei Sen nur in ihren Anfangsgründen ausgearbeitet wird. Nicht nur zur Aufklärung dieses Irrtums[1], sondern hauptsächlich, weil der Möglichkeit einer flächenhaften Materieverteilung vom Standpunkt einer allgemeinen Theorie der Materie aus eine prinzipielle Bedeutung zukommen kann und zugleich die Frage nach den allgemeinen Grenzbedingungen des Schwerefeldes an Unstetigkeitsflächen beantwortet wird, soll der Weg, auf dem ich zu meinen bereits veröffentlichten Resultaten gekommen, im folgenden kurz skizziert werden.

---

[1]) Zugleich Entgegnung auf die Arbeit des Hrn. N. Sen: „Über die Grenzbedingungen des Schwerefeldes an Unstetigkeitsflächen“, Ann. d. Phys. 73. S. 365—396. 1924.

[2]) Verf., Physik. Zeitschr. 23. S. 539—548. 1922. Im folgenden als a. a. O. zitiert.

## 1.

Wir nehmen den Maßtensor überall im betrachteten Gebiet als stetig an, während gewisse Grenzflächen existieren sollen, an denen die Ableitungen, genommen in einer Richtung, welche nicht in die Fläche selbst fällt, einen Sprung erleiden. Es ist klar, daß nicht sämtlichen $\frac{\partial g_{ik}}{\partial x_l}$ ein beliebiger Sprung zukommen kann. Begeben wir uns in ein Koordinatensystem, in dem die Parameterfläche $x_1 = 0$ die betrachtete Grenzfläche ist, (einfach durch die Transformation:

---

[1] Der Irrtum des Hrn. Sen entspringt wahrscheinlich dem Umstande, daß ich von einer „Normalform der Belegung" gesprochen und andererseits in derselben Nummer der Zeitschrift ein spezielles Koordinatensystem behandelt habe (ohne es in der hier in Frage kommenden Arbeit anzuwenden), welche ich später mit Rücksicht auf seine exzeptionelle Rolle bei Randwertaufgaben und für die allgemeine Integration der Feldgleichungen als „Normalkoordinatensystem" bezeichnete. An Stelle dieser nicht glücklich gewählten Bezeichnung würde ich jetzt lieber die Benennung „isopotentiales Koordinatensystem" vorziehen, da dasselbe dadurch charakterisiert ist, daß die Parameterflächen $x_4 =$ const. je ein System von Niveauflächen konstanten Potentials bilden.

$$x_1' = F(x_1, \dots x_4), \tag{1}$$

wenn:

$$F(x_1, \dots x_4) = 0 \tag{2}$$

die Gleichung der Fläche ist), so bleiben sämtliche

$$\frac{\partial g_{ik}}{\partial x_2} \quad \text{bis} \quad \frac{\partial g_{ik}}{\partial x_4}$$

infolge der Stetigkeit des Maßtensors auf der Fläche stetig, ihre Differenz nach zwei entgegengesetzten Richtungen muß also verschwinden:

$$\left[\frac{\partial g_{ik}}{\partial x_2}\right]_2^1 = \dots = \left[\frac{\partial g_{ik}}{\partial x_4}\right]_2^1 = 0. \tag{3}$$

Es können nur die 10 Größen:

$$\left[\frac{\partial g_{ik}}{\partial x_1}\right]_2^1$$

von 0 verschieden ausfallen. Das jetzt gebrauchte Koordinatensystem wollen wir im folgenden als „Koordinatensystem (1)“ bezeichnen.

Es ist also klar, daß die 40 Größen $\left[\frac{\partial g_{ik}}{\partial x_l}\right]_2^1$ immer auf 10 reduzierbar sein müssen. Das können wir leicht allgemein von einem beliebigen Tensor $T_{ik}$ zeigen, der an einer Grenzfläche in seinen Ableitungen Diskontinuitäten erleiden soll. Bilden wir nämlich seinen kovarianten Differentialquotienten [bezeichnet mit $(T_{ik})_l$] nach zwei entgegengesetzten Richtungen, und nehmen ihre Differenz:

$$[(T_{ik})_l]_1 - [(T_{ik})_l]_2 = S_{ikl}, \tag{4}$$

so reduziert sich dieser Tensor dritten Grades auf die Differenz:

$$S_{ikl} = \left[\frac{\partial T_{ik}}{\partial x_l}\right]_1 - \left[\frac{\partial T_{ik}}{\partial x_l}\right]_2 = \left[\frac{\partial T_{ik}}{\partial x_l}\right]_2^1. \tag{5}$$

Die noch zu beiden Gliedern hinzukommenden Klammerausdrücke fallen nämlich bei der Differenzbildung heraus, weil sie nur die an und für sich stetigen und darum auf beiden Seiten gleichen $T_{ik}$ enthalten. Wir sehen also, daß die Größen

$\left[\frac{\partial T_{ik}}{\partial x_l}\right]_2^1$ *die Komponenten eines Tensors dritter Ordnung bilden.*

*Derselbe reduziert sich aber auf einen Tensor zweiter Ordnung*, indem er sich als Produkt aus einem Tensor $P_{ik}$ und der Flächennormale $\nu_l$ darstellen läßt (a. a. O., S. 540, Punkt 1):

$$\left[\frac{\partial T_{ik}}{\partial x_l}\right]_2^1 = P_{ik}\nu_l. \tag{6}$$

Das Bestehen dieser Gleichung erkennen wir daraus, daß infolge des Tensorcharakters beider Seiten der Beweis in einem beliebigen Koordinatensystem gestattet ist. Begeben wir uns aber in unser früheres Koordinatensystem (1), so verschwinden für alle $l \neq 1$ beide Seiten identisch: die linken Seiten infolge der Stetigkeit von $T_{ik}$ auf der Fläche $F$, die rechten Seiten, weil jetzt $\nu_2$ bis $\nu_4 = 0$ ist. Die übrigbleibenden Gleichungen können zur Bestimmung von $P_{ik}$ dienen.

Die Bedeutung dieses Tensors $P_{ik}$ ist sehr einfach zu geben. Multiplizieren wir die Gl. (6) mit $\nu^l$, so erhalten wir wegen der Beziehung (a. a. O., S. 540):

$$\nu_s \nu^s = 1 \tag{7}$$

folgende Darstellung für $P_{ik}$:

$$P_{ik} = \left[\frac{\partial T_{ik}}{\partial x_s}\right]_2^1 \nu^s. \tag{8}$$

Wir führen nun im Anschluß an die Potentialtheorie den Begriff der „Ableitung nach der Normale“ ein. Wir bilden nämlich folgenden Tensor:

$$(T_{ik})_s \nu^s.$$

In der euklidischen Geometrie ist ja:

$$(T_{ik})_l = \frac{\partial T_{ik}}{\partial x_l},$$

und wir kommen dann in der Tat auf den üblichen Ausdruck. Diesen Tensor (der übrigens für Tensoren beliebig hoher Ordnung genau nach demselben Schema zu bilden ist), bezeichnen wir mit $\frac{\partial T_{ik}}{\partial \nu}$. Es sei also:

$$\frac{\partial T_{ik}}{\partial \nu} = (T_{ik})_s \nu^s. \tag{9}$$

Da nun die Fläche $F$ zwei Seiten hat und dementsprechend auch zwei einander entgegengesetzt gerichtete Normalen[1], $\nu'$ und

---

[1] Die Normale soll immer nach dem *Innern* der jeweils betrachteten Umgebung gerichtet sein.

$\nu''$, so können wir die Ableitung nach der einen und nach der anderen Normale bilden und ihre Summe nehmen:

$$\frac{\partial T_{ik}}{\partial \nu'} + \frac{\partial T_{ik}}{\partial \nu''}.$$

In regulären Punkten verschwindet diese Summe, da ja $\nu'' = -\nu'$ ist. Befinden wir uns aber auf einer Unstetigkeitsfläche, so stellt dieser Ausdruck den *Sprung* in der Ableitung nach der Normale vor und wir erhalten unter Berücksichtigung der Gl. (4) und (5):

(10) $$\frac{\partial T_{ik}}{\partial \nu'} + \frac{\partial T_{ik}}{\partial \nu''} = \left[\frac{\partial T_{ik}}{\partial x_s}\right]_2^1 \nu^s.$$

Ein Vergleich mit Gl. (8) zeigt, daß wir damit die Bedeutung des Tensors $P_{ik}$ gefunden haben. Er stellt die Diskontinuität in der Ableitung nach der Normale dar und alle Diskontinuitäten in den Differentialquotienten lassen sich infolge der Gl. (6) auf diesen Tensor zurückführen. Ich habe diese Größe — allerdings noch multipliziert mit $^1/_2$, was sich für das Folgende als zweckmäßig erweist —, mit einem der Potentialtheorie entlehnten Ausdruck als „Belegung" bezeichnet.

Wir haben hier einen beliebigen Tensor $T_{ik}$ in Betracht gezogen und den Fundamentaltensor selber stillschweigend als regulär vorausgesetzt. Doch gilt das Gesagte genau so auch für den metrischen Tensor $g_{ik}$. Wir werden hier für den Sprung in der Ableitung nach der Normale zweckmäßigerweise den Ausdruck: „metrische Belegung" gebrauchen dürfen. Ich habe dafür die Bezeichnung $G_{ik}$ gewählt, setzte also:

(11) $$G_{ik} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial g_{ik}}{\partial \nu'} + \frac{\partial g_{ik}}{\partial \nu''}\right).$$

Unter Berücksichtigung der Gl. (6) werden wir somit den Sprung in den einzelnen Differentialquotienten folgendermaßen darzustellen haben:

(12) $$\left[\frac{\partial g_{ik}}{\partial x_l}\right]_2^1 = 2\, G_{ik}\, \nu_l.$$

## 2.

Um den prinzipiellen Unterschied zwischen räumlich verteilter und flächenhaft verteilter Materie zu erkennen und den Übergang vom ersteren Fall zum letzteren vorzunehmen, ist es am naturgemäßesten, uns an die bekannten Entwicklungen der Potentialtheorie anzuschließen. An materiefreien Stellen des Raumes haben wir immer die Laplacesche Gleichung:

$$\Delta \varphi = 0. \tag{13}$$

Bei volumenhaft verteilter Materie tritt an ihre Stelle an mit Materie besetzten Punkten die Poissonsche Gleichung:

$$\Delta \varphi = -4\pi \varrho_v, \tag{14}$$

wobei $\varrho_v$ die räumliche Dichte der Materie bedeutet. Bei flächenhafter Verteilung der Materie wird der Gültigkeitsbereich der Laplaceschen Gleichung nirgends durchbrochen. Nur gibt es außer den regulären Punkten des Raumes noch gewisse singuläre Flächen, wo die Potentialfunktion selber wohl auch noch stetig bleibt, ihre Ableitung nach der Normale aber einen Sprung erleidet. Diese funktionentheoretische Singularität findet ihre physikalische Deutung als flächenhaft verteilte Materie. An Stelle der Poissonschen Gleichung tritt die Gleichung von Gauß:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \nu'} + \frac{\partial \varphi}{\partial \nu''} = -4\pi \varrho_f, \tag{15}$$

wobei $\varrho_f$ jetzt die Flächendichte der Materie bedeutet. Um von der Poissonschen Gleichung zur Gaußschen zu gelangen, denken wir uns die räumliche Materie in eine unendlich dünne Schicht zusammengedrängt und setzen:

$$\int \varrho_v \, dv = \int \varrho_f \, df, \tag{16}$$

wenn $dv$ das Volumelement, $df$ das Flächenelement bezeichnet. Setzen wir nun den Wert von $\varrho_v$ aus der Poissonschen Gleichung ein und formen das Raumintegral in ein Flächenintegral um, so erhalten wir die Gaußsche Gleichung, indem wir die Integranden auf beiden Seiten gleichsetzen, da die Ausdehnung der Fläche beliebig sein kann.

Genau so können wir auch mit den entsprechenden Gleichungen der Einsteinschen Theorie vorgehen. Der Poissonschen Gleichung entspricht hier das Fundamentalgleichungssystem des Gravitationsfeldes:

$$R_{ik} = T_{ik} - \tfrac{1}{2} g_{ik} T. \quad {}^{1)}$$

---

1) Wir messen dabei die Massen in natürlichen Einheiten, also in cm, nach der Umrechnung: 1 g = $1{,}87 \cdot 10^{-27}$ cm, setzen also den üblichen Faktor $\varkappa = 1$.

Nur ist es hier nicht möglich, für alle Terme des Krümmungstensors die Umformung des Raumintegrals in ein Flächenintegral vorzunehmen. Man kann sich aber leicht überzeugen, daß dieses für die ersten Differentialquotienten auch gar nicht nötig ist, da dieser Teil des Integrals beim Übergang zu einer unendlich dünnen Schicht dem Grenzwert 0 zustrebt. Die zweiten Differentialquotienten aber lassen tatsächlich die Gaußsche Integraltransformation zu.

Wir schreiben die Komponenten des Riemannschen Krümmungstensors in folgender Form auf:

$$(17)\qquad R_{ik} = \frac{1}{\sqrt{g}}\left[\frac{\partial^2 \sqrt{g}}{\partial x_i \cdot \partial x_k} - \frac{\partial \sqrt{g} \left\{ {ik \atop s} \right\}}{\partial x_s}\right] + K,$$

wobei in der Größe $K$ nur erste Differentialquotienten vorkommen. Multiplizieren wir mit dem Volumelement:

$$dv = \sqrt{g}\, dx_1 \ldots dx_4,$$

so läßt sich der in Frage kommende erste Term in ein Flächenintegral umwandeln. Nun setzen wir in Analogie zu (16) die Gleichung an:

$$(18)\qquad \int (T_{ik} - \tfrac{1}{2} g_{ik} T)\, dv = \int (\mathfrak{T}_{ik} - \tfrac{1}{2} g_{ik} \mathfrak{T})\, df,$$

wobei $\mathfrak{T}_{ik}$, wie bei Hrn. Sen, den Materietensor der flächenhaft verteilten Materie bedeuten soll. Die Gaußsche Integraltransformation und Gleichsetzung der Integranden auf beiden Seiten führt dann zu folgender Beziehung:

$$(19)\qquad \mathfrak{T}_{ik} - \frac{1}{2} g_{ik} \mathfrak{T} = \frac{1}{\sqrt{g}} \left[\frac{\partial \sqrt{g}}{\partial x_i}\right]_2^1 \nu_k - \left\{ {ik \atop s} \right\}_2^1 \nu_s.$$

Die rechte Seite dieser Gleichung stimmt mit der linken Seite der Gl. (II) des Hrn. Sen überein.[1]) *Nur haben wir es noch keineswegs mit einem Endresultat zu tun,* sondern müssen auf der rechten Seite den Sprung in den Differentialquotienten auf den Tensor der „metrischen Belegung“ zurückführen, wofür wir nur die

---

[1]) Für die linke Seite der Gleichung (19) schreibt Hr. Sen (S. 374) einfach $\mathfrak{T}_{ik}$ und es fehlt bei ihm das abzuziehende $\frac{1}{2} g_{ik} \mathfrak{T}$. Solange es, wie bei ihm, nur auf das Verschwinden des Tensors $\mathfrak{T}_{ik}$ ankommt, ist der Unterschied unwesentlich. Soll aber $\mathfrak{T}_{ik}$ tatsächlich den Materietensor der flächenhaft verteilten Materie darstellen, so kann die Gl. (19) nur in der hier angegebenen Form richtig sein.

Gl. (12) anzuwenden haben. Für den Sprung in den Christoffelschen Dreiindizessymbolen finden wir mit Leichtigkeit:

$$\text{(20a)}\qquad \begin{bmatrix} i\,k \\ l \end{bmatrix}_2^1 = G_{il}\,v_k + G_{kl}\,v_i - G_{ik}\,v_l$$

und daraus:

$$\text{(20b)}\qquad \begin{Bmatrix} i\,k \\ l \end{Bmatrix}_2^1 = G_i^{\,l}\,v_k + G_k^{\,l}\,v_i - G_{ik}\,v^l .$$

Der Tensorcharakter von $\begin{Bmatrix} i\,k \\ l \end{Bmatrix}_2^1$ — und zwar kovariant in bezug auf $i$, $k$, kontravariant in $l$ — ergibt sich aus dieser Darstellung unmittelbar, ohne besonders erforderliche Rechnungen. Weiterhin haben wir:

$$\text{(21)}\qquad \frac{1}{\sqrt{g}}\left[\frac{\partial\sqrt{g}}{\partial x_i}\right]_2^1 = \frac{1}{2g}\left[\frac{\partial g}{\partial x_i}\right]_2^1 = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial g_{rs}}{\partial x_i}\right]_2^1 g^{rs} = G_{rs}\,g^{rs}\,v_i = G\,v_i,$$

indem wir, wie üblich:

$$G_{rs}\,g^{rs} = G_s^{\,s} = G$$

setzen. Führen wir diese Werte in (19) ein, so erhalten wir folgende Beziehung:

$$\text{(22)}\qquad \mathfrak{T}_{ik} - \tfrac{1}{2}\,g_{ik}\,\mathfrak{T} = G\,v_i\,v_k + G_{ik} - G_i^{\,s}\,v_s\,v_k - G_k^{\,s}\,v_s\,v_i .$$

Wir führen jetzt einen Vektor $F_i$ ein durch folgende Gleichung:

$$\text{(23)}\qquad F_i = (G_{is} - \tfrac{1}{2}\,g_{is}\,G)\,v^s .$$

Mit seiner Hilfe vereinfacht sich die Gl. (22) zu:

$$\text{(I)}\qquad \mathfrak{T}_{ik} - \tfrac{1}{2}\,g_{ik}\,\mathfrak{T} = G_{ik} - (F_i\,v_k + F_k\,v_i).$$

## 3.

Aus der Hauptgleichung (I) erkennen wir, daß nicht jede metrische Belegung zugleich materieerzeugend ist. Haben wir eine Belegung vorliegen von folgender Form:

$$\text{(24)}\qquad G_{ik} = V_i\,v_k + V_k\,v_i ,$$

wobei $V_i$ einen beliebigen Vektor bedeuten soll, so erkennen wir, aus (23), daß dann:

$$\text{(25)}\qquad F_i = V_i$$

ist, und daher die rechte Seite der Gl. (I) identisch verschwindet. Andererseits folgt aus Gl. (I), daß diese Form zugleich die *notwendige* Bedingung ist, daß einer metrischen Belegung keine materielle Belegung entsprechen soll. Auch wird durch die additive Hinzufügung der Form (24) zu einer gegebenen metrischen Belegung an der materiellen Belegung nichts geändert. Diese Tatsache, daß einer gewissen Art von Diskontinuität keine physikalische Bedeutung zukommt, läßt die Vermutung aufkommen, daß es sich dann nur um eine Unstetigkeit handeln kann, die auf mathematischem Wege hebbar ist. Das finden wir in der Tat bestätigt, wie wir im folgenden zeigen wollen. Eine metrische Belegung von der Form (24) kann durch Koordinatentransformation erzeugt und auch wieder getilgt werden.

Offensichtlich kann es sich hierbei nicht um Transformationen handeln, die samt allen ihren Differentialquotienten durchwegs regulär sind. Eine solche Transformation kann keine Unstetigkeit erzeugen und damit auch keine metrische Belegung. Die Funktionen:

$$x_i = f_i(x_1', \dots x_4'), \tag{26}$$

welche die alten Koordinaten in die neuen, gestrichenen überführen, müssen auf der Grundfläche $F$, wo die Belegung entstehen soll, einen nichtanalytischen Charakter haben. Wir setzen aber die plausible allgemeine Forderung voraus, daß einem stetigen Variabilitätsbereich der Koordinaten $x_i$ wieder ein stetiger Bereich der Koordinaten $x_i'$ entsprechen soll. Die Funktionen (26) müssen also jedenfalls stetige Funktionen sein. Unstetigkeiten können erst in ihren Ableitungen auftreten und zwar kommt es nur auf ihre ersten und zweiten Ableitungen an, da die Transformation der $g_{ik}$ und der $\frac{\partial g_{ik}}{\partial x_i}$ nur von diesen abhängig ist. Wir setzen also voraus, daß die Funktionen (26) außerhalb der Grenzfläche sowohl auf der einen, wie auf der anderen Seite der Fläche in der ganzen Umgebung stetig sind, samt allen ihren ersten und zweiten Differentialquotienten, und daß auf der Fläche selber die Stetigkeit der Funktionen auch noch bewahrt bleibt — etwaige Unstetigkeiten erst in den Ableitungen auftreten.

Es bedeutet keine Einschränkung der Allgemeinheit, wenn wir die Untersuchung wieder im Koordinatensystem (1) ausführen, also die Gleichung der Grundfläche in der Form $x_1 = 0$ voraussetzen. Weiterhin erkennen wir leicht, daß es immer möglich ist, eine überall im ganzen Gebiet reguläre — d. h. samt allen ersten und zweiten Abteilungen stetige — Transformation zu finden, welche die Transformation auf der *einen* Seite der Fläche, z. B. auf der unteren —, wieder rückgängig macht. Da eine solche Transformation auf die Belegung ohne Einfluß ist, können wir somit voraussetzen, daß für die untere Seite der Fläche, also für $x_1 < 0$, die neuen Koordinaten mit den alten zusammenfallen:

$$x_i = x_i' \qquad (\text{für } x_1 < 0). \tag{27a}$$

Für die Transformation *oberhalb* der Fläche, also für $x_1 > 0$ wollen wir in bezug auf die unmittelbare Umgebung eine Reihenentwicklung der Funktionen (26) nach $x_1'$ vornehmen. Um den stetigen Anschluß an (27a) in der Ebene $x_1 = x_1' = 0$ zu erreichen, müssen wir setzen:

$$x_i = x_i' + \alpha_i x_1' + \frac{\beta_i}{2} x_1'^2 + \dots \qquad (\text{für } x_1 > 0), \tag{27b}$$

wobei die Koeffizienten $\alpha_i$ und $\beta_i$ irgendwelche Funktionen von $x_2', \dots x_4'$ bedeuten sollen.

Nun haben wir für die Transformation der $g_{ik}$ als Tensorkomponenten die bekannte allgemeine Regel:

$$g_{ik}' = g_{rs} \frac{\partial x_r}{\partial x_i'} \frac{\partial x_s}{\partial x_k'}. \tag{28}$$

Unterhalb der Fläche bekommen wir natürlich:

$$g_{ik}' = g_{ik}. \tag{29a}$$

Oberhalb der Fläche ergibt das Einsetzen der Werte aus (27b), wenn wir zu $x_1 = 0$ übergehen:

$$\left\{\begin{aligned} g_{ik}' &= g_{ik}, && \text{wenn } i \neq 1,\ k \neq 1 \\ g_{i1}' &= g_{i1} + g_{is}\alpha_s && \text{wenn } i \neq 1 \\ g_{11}' &= g_{11} + 2g_{1s}\alpha_s + g_{rs}\alpha_r\alpha_s. && \end{aligned}\right. \tag{29b}$$

Nun haben wir von Anfang an die durchgängige Stetigkeit des Maßtensors vorausgesetzt. Wir haben damit die Möglichkeit von sogen. „Doppelbelegungen“ (nach der Bezeichnung der Potentialtheorie) von vornherein ausgeschlossen. Jetzt sehen wir, daß Transformationen, die auf einer Fläche in ihren ersten Ableitungen unstetig werden, eine „scheinbare Doppelbelegung“ erzeugen würden. Denn in den 4 Größen $g_{i1}$ entstehen Sprünge, wenn wir uns von der unteren Seite der Fläche auf die obere begeben. Um das zu vermeiden, müssen die 4 Produktsummen

$g_{is}\alpha_s$ verschwinden, was wiederum nur möglich ist, wenn die 4 Funktionen:

$$\alpha_i = 0 \tag{30}$$

sind, da die Determinante der Maßbestimmung nicht verschwinden kann. Das heißt, es kommen für uns a priori nur Transformationen in Frage, *die auch noch in ihren ersten Ableitungen überall stetig sind.*[1]) Eine metrische Belegung wird erst durch eine Unstetigkeit in den *zweiten* Differentialquotienten bedingt.

Um den Sprung in der Ableitung nach der Normale zu berechnen, haben wir nur die 10 Größen $\frac{\partial g_{ik}}{\partial x_1}$ auf beiden Seiten der Fläche zu bilden. Die Ableitungen nach den übrigen Koordinaten fallen alle in die Fläche selbst und sind demgemäß stetig. Differenzieren wir nun die Formel (28) nach $x_1'$ unter Berücksichtigung von (30), so finden wir im transformierten Koordinatensystem für die Differenz der Ableitungen auf beiden Seiten:

$$\left[\frac{\partial g_{ik}'}{\partial x_1'}\right]_2^1 = g_{is}\frac{\partial^2 x_s}{\partial x_k' \, \partial x_1'} + g_{ks}\frac{\partial^2 x_s}{\partial x_i' \, \partial x_1'}, \tag{31}$$

wobei für $x_i$ die Ausdrücke (27b) einzusetzen sind, jedoch mit $\alpha_i = 0$. Wir überzeugen uns leicht, daß auf der Fläche $x_1 = 0$ alle zweiten Ableitungen verschwinden, außer wenn zweimal nach $x_1'$ differenziert wird. Das bedeutet aber, daß alle $\left[\frac{\partial g_{ik}'}{\partial x_1'}\right]_2^1$

---

[1]) Übrigens läßt sich hier unmittelbar auch die Frage beantworten, die Hr. Sen auf S. 384 seiner Arbeit aufwirft, welcher Art Unstetigkeiten im Maßtensor durch Koordinatentransformation entstehen oder aufgehoben werden können. Es bleiben alle $g_{ik}$ für $i \neq 1$, $k \neq 1$ stetig, und nur die 4 Größen $g_{i1}$ erleiden einen Sprung. Genau so, wie nachfolgend im Text, können wir auch hier schließen, daß eine „scheinbare Doppelbelegung", deren Tilgung durch Koordinatentransformation möglich ist, ebenfalls nur von der Form (24) sein kann. Eine Anwendung dieses Resultates auf ein statisches Gravitationsfeld ergibt ohne weitere Rechnung, daß der Koeffizient $g_{44}$ — also die gewöhnlich als Quadrat der „Lichtgeschwindigkeit" interpretierte Größe — durch Koordinatentransformation weder an sich, noch in ihren Ableitungen eine Unstetigkeit erleiden kann. Denn im Fall einer ruhenden Fläche ist $\nu_4 = 0$, es verschwindet also die Komponente (4,4) der Form (24) sowohl für die scheinbare Doppelbelegung, wie für die scheinbare einfache Belegung.

verschwinden, wenn weder $i$ noch $k$ den Wert 1 aufnehmen. Somit sind auch alle:

$$G_{ik} = 0, \quad \text{wenn } i \neq 1,\ k \neq 1. \tag{32}$$

Ein solcher Tensor ist aber tatsächlich in der Form:

$$G_{ik} = V_i \nu_k + V_k \nu_i \tag{33}$$

darstellbar, indem die rechte Seite für $i, k \neq 1$ wegen

$$\nu_2 = \ldots = \nu_4 = 0$$

verschwindet, während die übrigen 4 Gleichungen zur Bestimmung von $V_i$ offenbleiben. Umgekehrt kann man aber auch bei beliebig gegebenem $V_i$ die 4 Größen $\beta_i$ in (27b) so vorschreiben, daß die Gl. (33) erfüllt sein soll. Wir erkennen aus diesen Darlegungen, daß in der Tat *diejenige und nur diejenige Form der metrischen Belegung keine Materie erzeugt, welche durch eine entsprechende Koordinatentransformation hervorgerufen und demgemäß auch wieder getilgt werden kann* (a. a. O. S. 451, Punkt 2).

### 4.

Unter diesen Umständen werden wir eine metrische Belegung von der Form (24) mit Recht als „scheinbare Belegung" bezeichnen dürfen und durch eine entsprechende Transformation rückgängig machen. Gehört aber eine Belegung nicht unter diesen Typus, so kann sich dennoch einer wahren Belegung noch eine scheinbare überlagern. Wir haben es aber in der Hand, zur gegebenen Belegung noch eine beliebige scheinbare hinzuzufügen, ohne am Materietensor, dem ja allein physikalische Bedeutung zukommt, etwas zu ändern. Wir benutzen diese Möglichkeit, um der Belegung eine bestimmte „Normalform" vorzuschreiben, in der scheinbare Belegungen nicht mehr auftreten können. Wir dürfen dazu eine vektorielle Bedingung wählen, da uns ja bei der additiven Hinzufügung einer Belegung von der Form (24) der Vektor $V_i$ frei zur Verfügung steht. Unsere Hauptgleichung (I) zeigt unzweideutig den Weg, den wir dabei einzuschlagen haben. Die Beziehung zwischen metrischer und materieller Belegung wird besonders einfach, wenn der durch Gl. (23) definierte Vektor $F_i$ verschwindet. Das bedeutet folgende Vorschrift für die metrische Belegung:

$$(G_{i\nu} - \tfrac{1}{2} g_{i\nu} G)\,\nu^{\nu} = 0. \tag{II}$$

Der Tensor der materiellen Belegung steht dann mit $G_{ik}$ im folgenden einfachen Zusammenhang (a. a. O. S. 541, Punkt 3):

(Ia) $$\mathfrak{T}_{ik} = G_{ik} - \tfrac{1}{2} g_{ik} G.$$

Es besteht jetzt vollständige Analogie zu den Gravitationsgleichungen bei räumlicher Verteilung der Materie:

$$T_{ik} = R_{ik} - \tfrac{1}{2} g_{ik} R.$$

Die Rolle des Riemannschen Krümmungstensors übernimmt der Tensor der metrischen Belegung.

Die Überführung einer gegebenen metrischen Belegung in die „Normalform“, in der also die Gl. (II) erfüllt ist, erfordert nicht die tatsächliche Ausführung einer Koordinatentransformation, sondern nur die Bestimmung des Vektors $V_i$ der additiv hinzuzufügenden scheinbaren Belegung von der Form (24). Das bedeutet aber nur die Lösung eines linearen Gleichungssystems, kann also immer mit Leichtigkeit vollzogen werden. Wir sehen auch, daß in der Normalform scheinbare Belegungen nicht auftreten können. Für die Form (24) würde nämlich die Bedingung der Normalität die Beziehung $V_i = 0$ geben.

## 5.

Vergleichen wir Gl. (Ia) mit (II), so erkennen wir unmittelbar das Bestehen folgender Beziehung (die wir ebenso auch aus der Hauptgleichung (I) hätten ableiten können):

(III) $$\mathfrak{T}_{is} \nu^s = 0.$$

*Der Tensor der flächenhaft verteilten Materie steht senkrecht zur Flächennormale.*

Die Verteilung der materiellen Belegung auf einer Fläche darf also nicht beliebig vorgeschrieben werden. Sie ist in jedem Flächenpunkte der „Orthogonalitätsbedingung“ (III) unterworfen. Aber auch abgesehen davon ist die Verteilung der Materie noch durch eine andere Bedingung eingeschränkt. Jede Materie muß ja dem „Impuls–Energie–Satz“ Folge leisten, in mathematischer Ausdrucksweise der „Divergenzbedingung“

(34) $$\mathrm{div}_i T = (T_i^s)_s = 0,$$

wenn die Materie räumlich verteilt ist. Es fragt sich jetzt, wie werden wir dieses Gesetz auf flächenhaft verteilte Materie zu übertragen haben.

Die Schwierigkeit, die sich hierbei einstellt, ist folgende. Die Werte des Materientensors sind ja nur auf einer Fläche angegeben, sie können also nicht als Funktion der räumlichen Koordinaten $x_i$ aufgefaßt werden. Wir müßten die Gleichung der Fläche in Parameterform angeben, auch die Werte von $T_{ik}$ als Funktion der Parameter, dann das Linienelement der Fläche bilden und die fragliche Gleichung innerhalb der Fläche (also für einen Raum von $n-1=3$ Dimensionen) ansetzen. Dieser Weg ist umständlich und wenig übersichtlich. Wir werden ein anderes Verfahren einschlagen, bei dem die allgemein invariante Form der Gleichungen in bezug auf alle räumlichen Koordinate erhalten bleibt und ein enger Anschluß an die räumliche Divergenzgleichung erzielt wird.

Wir denken uns die $\mathfrak{T}_{ik}$-Werte nicht nur auf der Fläche gegeben, sondern auf irgend einer willkürlichen Weise in den ganzen, die Fläche unmittelbar umgebenden Raum fortgesetzt, wobei wir nur auf die durchgängige Stetigkeit und Differenzierbarkeit der so entstehenden $\mathfrak{T}_{ik}$-Funktionen, die nunmehr in der Umgebung der Fläche Funktionen aller räumlichen Variabeln sind, achten wollen. Jetzt können wir die Ableitungen $\frac{\partial \mathfrak{T}_{ik}}{\partial x_l}$ bilden und auch den kovarianten Differentialquotienten $(\mathfrak{T}_{ik})_l$. Die Ableitung nach irgend einer räumlichen Richtung kann aber immer zusammengesetzt werden aus Ableitungen nach $n-1$ Richtungen in der Fläche selber und aus der Ableitung nach der Normale. Der letztere Anteil muß paralysiert werden. Denn er kommt ja nur durch das Fortsetzen der $\mathfrak{T}_{ik}$-Werte in den Raum hinein zustande, was wir als mathematisches Hilfsmittel eingeführt haben, dem aber ein objektiver Sinn nicht zukommt. Ziehen wir in diesem Sinne aus der Ableitung $\frac{\partial \mathfrak{T}_{ik}}{\partial x_l}$ den Anteil der Normale ab, — und das ist: $\frac{\partial \mathfrak{T}_{ik}}{\partial \nu}\,\nu_l$, — oder bilden wir statt dem kovarianten Differentialquotienten $(\mathfrak{T}_{ik})_l$ die Differenz:

$$(\mathfrak{T}_{ik})_l - \frac{\partial \mathfrak{T}_{ik}}{\partial \nu}\,\nu_l, \tag{35}$$

so resultiert ein Tensor, zu dessen Berechnung in einem beliebigen Koordinatensystem wohl die Fortsetzung der $\mathfrak{T}_{ik}$-Werte in den Raum hinein benötigt wird, welcher aber trotzdem einzig und allein von den gegebenen Werten auf der Fläche selbst abhängig ist. Wir überzeugen uns leicht von dieser Behauptung, wenn wir uns wieder ins Koordinatensystem (1) begeben.

An Stelle der Gleichung $(\mathfrak{T}_i^s)_s = 0$ werden wir also zu setzen haben:

$$(\mathfrak{T}_i^s)_s - \frac{\partial \mathfrak{T}_i^s}{\partial \nu} \nu_s = 0. \tag{36}$$

Wir wollen jedoch bei der Fortsetzung der $\mathfrak{T}_{ik}$-Werte in den Raum hinein noch eine Einschränkung machen. Der Tensor muß ja auf der Fläche so gegeben sein, daß er der Orthogonalitätsbedingung genügt:

$$\mathfrak{T}_i^s \nu_s = 0. \tag{III}$$

Wir nehmen an, daß diese Bedingung auch außerhalb der Fläche erhalten bleibt. Allerdings hat ja die Flächennormale $\nu$ vorerst nur für die Fläche selbst einen Sinn. Betrachten wir aber außer der gegebenen Fläche $F(x_1, \ldots x) = 0$, die ganze Schar von Flächen, $F(x_1, \ldots x_4) = \text{const.}$, wobei die Konstante rechter Hand um 0 herum variiere, so geht auch in der Umgebung der Grundfläche durch jeden Punkt eine Fläche hindurch und so wird auch die Flächennormale $\nu$ in den Raum hinein fortgesetzt.

Differenzieren wir nun die Gleichung (III) nach $\nu$, so erhalten wir:

$$\frac{\partial \mathfrak{T}_i^s}{\partial \nu} \nu_s = - \mathfrak{T}_i^s \frac{\partial \nu_s}{\partial \nu}$$

und dieses in Gl. (36) eingesetzt resultiert:

$$(\mathfrak{T}_i^s)_s + \mathfrak{T}_i^s \frac{\partial \nu_s}{\partial \nu} = 0. \tag{37}$$

Den zweiten Term können wir noch etwas umformen. Nach der Definition der Flächennormale haben wir:

$$\nu_i = \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial F}{\partial x_i}, \tag{38}$$

wobei der Faktor $1/\Gamma$ durch die Forderung $\nu_s \nu^s = 1$ bestimmt wird (a. a. O., S. 540):

$$\Gamma = \sqrt{\frac{\partial F}{\partial x_r} \frac{\partial F}{\partial x_s} g^{rs}}. \tag{39}$$

Die Differentiation von (38) nach $\nu$ ergibt:

$$\frac{\partial \nu_i}{\partial \nu} = -\frac{1}{\Gamma^2}\frac{\partial \Gamma}{\partial \nu}\frac{\partial F}{\partial x_i} + \frac{1}{\Gamma}\frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial \nu}. \tag{40}$$

Durch Multiplikation der Gl. (38) mit $\nu^i$ haben wir aber:

$$\Gamma = \frac{\partial F}{\partial x_s}\,\nu^s = \frac{\partial F}{\partial \nu} \tag{41}$$

und darum können wir die Gl. (40) auch noch in folgender Form schreiben:

$$\frac{\partial \nu_i}{\partial \nu} = -\frac{1}{\Gamma}\frac{\partial \Gamma}{\partial \nu}\,\nu_i + \frac{1}{\Gamma}\frac{\partial \Gamma}{\partial x_i}. \tag{42}$$

Beim Einsetzen dieses Wertes in (37) fällt der erste Term wieder infolge der Orthogonalitätsbedingung weg und es bleibt:

$$(\mathfrak{T}_i^{\,s})_s + \frac{1}{\Gamma}\frac{\partial \Gamma}{\partial x_s}\,\mathfrak{T}_i^{\,s} = 0.$$

Die linke Seite läßt sich aber auch so schreiben:

$$\frac{1}{\Gamma}(\Gamma\mathfrak{T}_i^{\,s})_s = \frac{1}{\Gamma}\,\mathrm{div}_i\,\Gamma\mathfrak{T}. \tag{43}$$

Die gesuchte Divergenzbedingung nimmt also folgende einfache Form an (a. a. O., S. 541, Punkt 4):

$$\mathrm{div}_i\,\Gamma\mathfrak{T} = 0. \tag{IV}$$

*Die Divergenzgleichung für flächenhaft verteilte Materie unterscheidet sich also von der räumlichen nur darin, daß der Materietensor $\mathfrak{T}_{ik}$ mit dem Skalar $\Gamma$ multipliziert in die Gleichung eingesetzt werden muß.*

Dieses Ergebnis kann physikalisch einfach interpretiert werden. Wir können uns ja die flächenhafte Belegung als Grenzfall einer volumenhaft verteilten Materie vorstellen, welche in einer unendlich dünnen Schale zwischen den Flächen

$$F(x_1, \ldots x_4) = 0 \quad \text{und} \quad F(x_1, \ldots x_4) = \varepsilon$$

ihren Sitz hat. Für diese Materie gilt aber die gewöhnliche Divergenzgleichung:

$$\mathrm{div}_i\,T = 0.$$

Um die Flächendichte zu bekommen, müssen wir nun die räumliche Dichte mit dem unendlich kleinen Abstand zwischen den beiden Flächen multiplizieren. Derselbe ist umgekehrt proportional zu $\Gamma$, und so können wir — abgesehen von einem unendlich kleinen Proportionalitätsfaktor — setzen:

(44) $$\mathfrak{T}_{ik} = \frac{1}{\Gamma} T_{ik}$$

oder:

$$T_{ik} = \Gamma \mathfrak{T}_{ik},$$

was in die vorangehende Gleichung eingesetzt in der Tat die Gl. (IV) ergibt.

Wir haben hier nur heuristisch den Impulssatz für flächenhaft verteilte Materie unter Anlehnung an die räumliche Form abgeleitet, jedoch keinen exakten Beweis gegeben. Derselbe erfordert etwas weitergehende Rechnungen und es soll darum hier nur der Weg zu seiner Erlangung angegeben werden. Außerhalb der Fläche $F$ gelten die Gravitationsgleichungen für den leeren Raum, also:

$$R_{ik} = 0.$$

Wir schreiben nun folgende Vektorgleichung an:

$$(R_{is} - \tfrac{1}{2} g_{is} R)\, \nu^s = 0,$$

und bilden die Differenz für die obere und untere Seite der Fläche $F$:

(45) $$[R_{is} - \tfrac{1}{2} g_{is} R]_1^2\, \nu^s = 0.$$

Es treten hierbei die Sprünge in den ersten und zweiten Ableitungen des Maßtensors nach den Koordinaten auf:

$$\left[\frac{\partial g_{ik}}{\partial x_l}\right]_2^1 \quad \text{und} \quad \left[\frac{\partial^2 g_{ik}}{\partial x_l\, \partial x_m}\right]_2^1.$$

Doch läßt sich an Hand unserer Hauptgleichung (I) alles auf den Materietensor $\mathfrak{T}_{ik}$ und seine Ableitungen nach Richtungen, die alle in die Fläche selber fallen, zurückführen, und es resultiert eine Vektorgleichung, die mit unserer Gl. (IV) nach entsprechender Umformung zusammenfällt. Bei dieser Ableitung des Gesetzes ergibt sich noch folgendes. Bilden wir den kovarianten Differentialquotienten eines Tensors, so treten ja außer den Differentialquotienten nach den Koordinaten noch gewisse Ergänzungsglieder auf, in denen die Christoffelschen Klammerausdrücke eine Rolle spielen. Was die Divergenz anbelangt, so haben wir im Fall eines symmetrischen Tensors:

$$\operatorname{div}_i T = \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g}\, T_i^s}{\partial x_s} - \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial g_{rs}}{\partial x_i} T^{rs}.$$

Da nun die $\frac{\partial g_{ik}}{\partial x_i}$ an der Oberfläche einen Sprung erleiden, bekommen wir zwei verschiedene Ausdrücke, je nachdem ob wir die Divergenz auf der einen oder anderen Seite der Fläche bilden.

Die Beweisführung zeigt, daß wir das *arithmetische Mittel* aus den beiden Werten in die Formel einzusetzen haben, also für $\frac{\partial g_{rs}}{\partial x_i}$ schreiben müssen:

$$\frac{\partial g_{rs}}{\partial x_i} = \frac{1}{2}\left(\left[\frac{\partial g_{rs}}{\partial x_i}\right]_1 + \left[\frac{\partial g_{rs}}{\partial x_i}\right]_2\right). \tag{46}$$

Auch hier erkennen wir, daß die Hinzufügung einer scheinbaren Belegung ohne Einfluß bleibt. Es würde dadurch ein Zusatzglied entstehen von folgender Beschaffenheit:

$$\tfrac{1}{2}(V_r \nu_s + V_s \nu_r) T^{rs},$$

was aber wegen der Orthogonalitätsbedingung verschwindet.

## 6.

Wir haben uns bei der Ableitung des Impulssatzes an den räumlichen Impulssatz anlehnen können und die Flächenbelegung somit aufgefaßt als Grenzfall einer räumlichen Materieverteilung. Da aber der Materietensor der Flächenbelegung auch noch einer anderen Bedingung unterworfen ist, nämlich der Orthogonalitätsbedingung (III), müssen wir vermuten, daß auch bei räumlicher Materieverteilung eine Bedingung solcher Art existieren muß. In der Tat ist das der Fall an jeder Grenzfläche, wo Materie unmittelbar an den leeren Raum stößt.

Es braucht ja die Materie nicht kontinuierlich ins Vakuum überzugehen. Denken wir uns z. B. eine inkompressible Flüssigkeitskugel im Raum, so ist die Dichte der Materie überall im Innern der Kugel konstant und fällt dann am Rande unmittelbar auf Null. Der Tensor der Materie braucht also keine kontinuierliche Funktion der Raumkoordinaten zu sein. Nehmen wir nun an, daß nirgends Flächenbelegungen auftreten sollen, daß also der Maßtensor samt seinen ersten Ableitungen überall stetig sei (scheinbare Belegungen können ja durch Koordinatentransformation gehoben werden). Betrachten wir jetzt die Feldgleichungen der Gravitation:

$$R_{ik} - \tfrac{1}{2} g_{ik} R = T_{ik}.$$

Wenn die Funktion rechter Hand an der Grenzfläche unstetig wird, so müssen in den *zweiten Ableitungen* des Maßtensors Sprünge entstehen. Und zwar kann es sich nur um die zweite Ableitung nach der Normale handeln; Ableitungen nach einer Richtung, welche in die Fläche selber fällt, können nicht unstetig werden. Betrachten wir nun folgenden Vektor:

$$(R_{is} - \tfrac{1}{2} g_{is} R) v^s.$$

Eine im Koordinatensystem (1) ausgeführte Rechnung zeigt, daß in diesem Ausdruck *keine zweite Ableitung nach der Normale auftritt* (nämlich kein zweiter Differentialquotient nach $x_1$), diese Größe muß also auch in der Grenzfläche stetig bleiben. Nach den Feldgleichungen ist das aber nichts anderes, wie $T_{is} v^s$. *Die Verteilung der Materie muß so angegeben sein, daß dieser Vektor nirgends einen Sprung erleidet,* er muß also in der Grenzfläche kontinuierlich ins Vakuum übergehen. Das bedeutet aber, daß er in der Grenzschicht verschwinden muß:

$$T_{is} v^s = 0. \tag{47}$$

*An der freien Grenze zwischen Materie und Äther steht der Tensor der Materie immer senkrecht auf die Flächennormale.*[1])

Die Orthogonalitätsbedingung (III) hat also in der Tat auch für räumlich verteilte Materie seine Bedeutung, nur kommt er hier nicht für alle Punkte in Frage, sondern nur als Grenzbedingung auf der Grenzfläche zwischen Materie und Vakuum. Wir wollen eine Anwendung dieser Grenzbedingung geben zur Ableitung der bekannten Tatsache, daß auf der Oberfläche einer inkompressiblen Flüssigkeit der Druck verschwindet. Als Materietensor einer inkompressiblen Flüssigkeit haben wir bekanntlich folgenden Ausdruck zu nehmen:

$$T^{ik} = (\mu + p) \dot{x}_i \dot{x}_k - p g^{ik}.$$

Es bedeutet hierbei $\mu$ die Dichte, $p$ den Druck der Flüssigkeit. Bilden wir jetzt den Ausdruck $T_{is} v^s$ auf der Oberfläche, so fällt das erste Glied weg, weil die Vierergeschwindigkeit immer in die Begrenzungsfläche hineinfällt und somit auf die Normale senkrecht steht. Es bleibt also:

$$T_{is} v^s = -p v_i,$$

---

[1]) Ich habe diese Grenzbedingung in anderem Zusammenhang bereits veröffentlicht (vgl. Zeitschr. f. Phys. 14. S. 218. 1923. Anm. 1).

und dieser Ausdruck kann nur verschwinden, wenn $p = 0$ ist. Das Verschwinden des Druckes an der freien Oberfläche einer Flüssigkeit ist also eine Folge der Grenzbedingung (47).

## 7.

Als Anwendung unserer allgemeinen Gleichungen wollen wir den auch von Hrn. Sen in Betracht gezogenen Fall einer ruhenden Kugel erörtern, auf deren Oberfläche sich Materie in homogener Verteilung befindet. Im Inneren der Kugel herrscht die euklidische Geometrie, außerhalb das Schwarzschildsche Linienelement. In Polarkoordinaten haben wir also innerhalb der Kugel:

$$ds^2 = dr^2 + r^2(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d\varphi^2) - c^2\, dt^2,$$

außerhalb aber:

$$(48\text{a})\qquad ds^2 = \frac{dr^2}{1 - \frac{\alpha}{r}} + r^2(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d\varphi^2) - \left(1 - \frac{\alpha}{r}\right) dt^2.$$

An der Grenzfläche, wo die Materie ihren Sitz hat, also auf einer Kugeloberfläche, deren Radius $r = a$ sei, müssen die beiden Linienelemente stetig ineinander übergehen. Wir haben also $c^2 = 1 - \frac{\alpha}{r}$ zu setzen. Trotzdem bleibt noch eine Unstetigkeit in $g_{11}$ übrig. Es handelt sich jedoch dabei nur um eine „scheinbare Doppelbelegung“, wie wir das aus der Anmerkung auf S. 528 erkennen können. In der Tat, transformieren wir im Innenraum den Radiusvektor $r$, indem wir setzen:

$$r = f(r'),$$

so erhalten wir:

$$(48\text{b})\qquad ds^2 = f'^2(r)\, dr^2 + f^2(r)(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d\varphi^2) - \left(1 - \frac{\alpha}{a}\right) dt^2.$$

Und wir können jetzt die Vorschrift machen, daß sei:

$$(49)\qquad f(a) = a\,, \qquad f'(a) = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\alpha}{a}}}\,.$$

Dadurch haben wir die durchgängige Stetigkeit des Maßtensors erreicht. Nun wollen wir zur Berechnung des Materietensors auf der Oberfläche der Kugel übergehen, und zwar wählen wir zweckmäßigerweise die gemischten Komponenten.

Schon aus allgemeinen Symmetriegründen folgt, daß der räumliche Teil des Materietensors nur folgende Form haben kann:

$$\mathfrak{T}_i^k = -p\,\eta_i^k + q\,\nu_i\nu^k, \qquad (i, k = 1, 2, 3) \tag{50}$$

($\eta_i^k$ der gemischte Einheitstensor). Weiterhin ist:

$$\mathfrak{T}_i^4 = \mathfrak{T}_4^i = 0, \qquad (i = 1, 2, 3) \tag{51}$$

und wir setzen:

$$\mathfrak{T}_4^4 = \mu. \tag{52}$$

Wenden wir die Orthogonalitätsbedingung (III) auf die Form (50) an, so finden wir $q = p$, also:

$$\mathfrak{T}_i^k = -p(\eta_i^k - \nu_i\nu^k). \tag{53}$$

*Es bedeutet p einen in der Oberfläche wirkenden allseitigen Druck der Materie, während μ die Massendichte ist.*

Wir wollen diese Größen auf Grund unserer Hauptgleichung (I) bezw. (Ia) berechnen, benötigen also vorerst den Tensor der metrischen Belegung. Seine Berechnung ist in unserem Fall sehr einfach. Die Normale fällt ja in die Richtung des Radius und wir haben nur den Differentialquotienten der $g_{ik}$ nach $r$ zu bilden und mit $\nu^1$ zu multiplizieren. Denn alle übrigen $\nu_i$ sind $= 0$, während $\nu^1$ den Wert hat:

$$\nu^1 = \frac{1}{\sqrt{g_{11}}} = \pm\sqrt{1 - \frac{\alpha}{a}}.$$

Nehmen wir dann das arithmetische Mittel aus den beiden Ableitungen, gebildet für die eine und für die andere Seite der Fläche, so haben wir der Definition nach den Tensor $G_{ik}$ erhalten.

Wegen der Orthogonalität des Linienelements sind nur die Komponenten längs der Diagonale von 0 verschieden. Was $G_1^1$ anbelangt, so brauchen wir seinen Wert gar nicht berechnen, denn er kann ja durch eine scheinbare Belegung beliebig verändert werden. In der Tat kommt es dabei auf die Größe $f''(a)$ an, für die wir keine Vorschrift gemacht haben. Wir normieren aber den Wert von $G_1^1$, indem wir die Belegung in die Normalform bringen. Das bedeutet in unserem Falle folgende Beziehung:

$$G_1^1 - \tfrac{1}{2} G = 0, \tag{54}$$

also:

$$G_1^{\,1} = G_2^{\,2} + G_3^{\,3} + G_4^{\,4}. \tag{55}$$

Wir kommen jetzt zur Berechnung von $G_2^{\,2}$. Die Ableitung von $g_{22}$ nach der Normale ist auf der Außenseite:

$$2a\,v^1 = 2a\sqrt{1-\frac{\alpha}{a}},$$

auf der Innenseite:

$$2a\,f(a)\,v^1 = -2a,$$

das arithmetische Mittel also:

$$G_{22} = a\left(\sqrt{1-\frac{\alpha}{a}}-1\right),$$

und hieraus:

$$G_2^{\,2} = \frac{1}{a}\left(\sqrt{1-\frac{\alpha}{a}}-1\right). \tag{56}$$

Ebenso groß ist auch $G_3^{\,3}$. Für $G_4^{\,4}$ finden wir ganz analog:

$$G_4^{\,4} = \frac{1}{2}\,\frac{\alpha}{a^2}\sqrt{1-\frac{\alpha}{a}}\,\frac{1}{1-\frac{\alpha}{a}} = \frac{\alpha}{2a^2}\,\frac{1}{\sqrt{1-\frac{\alpha}{a}}}. \tag{57}$$

Damit haben wir aber nach Gl. (55) auch $G_1^{\,1}$ und somit auch den Skalar $G$ ermittelt. Das Einsetzen der Werte ergibt:

$$G = \frac{4}{a}\left(\sqrt{1-\frac{\alpha}{a}}-1\right) + \frac{1}{a}\,\frac{\frac{\alpha}{a}}{\sqrt{1-\frac{\alpha}{a}}}. \tag{58}$$

Nun können wir mit Hilfe der Gl. (Ia) unmittelbar zum Materietensor übergehen, und zwar haben wir für die gemischten Komponenten der Diagonale zu setzen:

$$\mathfrak{T}_i^{\,i} = G_i^{\,i} - \tfrac{1}{2}G.$$

Das liefert uns für die Flächendichte $\mathfrak{T}_4^{\,4} = \mu$ folgenden Wert:

$$\mu = \frac{2}{a}\left(1-\sqrt{1-\frac{\alpha}{a}}\right). \tag{59}$$

Während für den in der Oberfläche wirksamen Druck folgt:

$$p = \frac{1}{a}\left(\sqrt{1-\frac{\alpha}{a}} - 1 + \frac{\alpha}{2a}\,\frac{1}{\sqrt{1-\frac{\alpha}{a}}}\right). \tag{60}$$

Für schwache Felder, wo $\alpha/a$ klein ist, haben wir angenähert:

$$\mu = \frac{\alpha}{a^2}$$

und

$$p = \frac{\alpha^2}{8a^3}.$$

In einem unendlich schwachen Gravitationsfeld wird also der Druck in der Oberfläche von der zweiten Ordnung unendlich klein — wie das aus der Theorie der unendlich schwachen Felder a priori vorauszusehen ist.

Es scheint nicht gerechtfertigt, den Skalar $\mathfrak{T}$ einfach als „Flächendichte“ anzusprechen. Die Flächendichte ist immer $\mathfrak{T}_4^4$, während sich die Invariante $\mathfrak{T}$ aus Dichte und Druck folgendermaßen zusammensetzt:

$$\mathfrak{T} = \mu - 2p. \tag{61}$$

Die Flächendichte verschwindet nur bei $\alpha = 0$, also, wenn überhaupt der ganze Materietensor verschwindet. Das Verschwinden des Skalars $\mathfrak{T}$ bei

$$\frac{\alpha}{a} = \frac{8}{9}$$ [1]

und sein Zeichenwechsel für noch größere $\alpha/a$-Werte bedeutet nur, daß der Druck stärker anwächst als die Massendichte und den Einfluß der letzteren auf $\mathfrak{T}$ schließlich überholt.

Freiburg i. B., Physikal. Institut, den 12. März 1924.

---

[1] Vgl. N. Sen, a. a. O., S. 394.

(Eingegangen 18. März 1924.)

# 3. *Über eine von einem asymmetrisch-tetraedrischen und von einem spiralförmigen Molekülmodell erzeugte Drehung der Polarisationsebene der elektromagnetischen Wellen;*

### *von Karl F. Lindman.*

## I. Einleitung.

1. In einigen früheren Veröffentlichungen[1] habe ich Versuche beschrieben, wodurch eine durch ein dreidimensionales isotropes System von schraubenförmigen Resonatoren erzeugte Rotationspolarisation der elektromagnetischen Wellen nachgewiesen worden ist, die mit den Forderungen der von Drude aufgestellten und von Natanson weiter entwickelten elektrodynamischen Theorie der Photogyration übereinstimmt und als eine experimentelle Bestätigung dieser Theorie aufgefaßt werden kann. Die diesen Versuchen zugrunde gelegte atomistische Deutung, welche die Drudesche, an sich phänomenologische Theorie erlaubt und nach der die Elektronen sich unter Einwirkung der asymmetrischen Molekularstruktur in kurzen, gleichsinnig gewundenen Schraubenlinien bewegen, ist jedoch mehreren Forschern so wenig annehmbar vorgekommen, daß sie die betreffende optische Erscheinung auf andere Weise zu erklären versucht haben.

Ich erwähne hier zuerst die von Oseen[2] im Jahre 1915 aufgestellte Theorie für die Drehung der Polarisationsebene in Kristallen und Flüssigkeiten, welche Theorie von der Wechselwirkung zwischen elektrischen Resonatoren ausgeht und mit Bezug auf die aktiven Flüssigkeiten die Maxwell-Lorentzsche Elektrodynamik auf ein Molekülmodell anwendet, das an den Ecken eines irregulären Tetraeders vier isotrope Resonatoren derselben Art trägt, und dem einfachsten stereochemischen

---

[1] Karl F. Lindman, Öfvers. af. Finska Vet. Soc. Förh. 57. A. Nr. 3. 1914 und 64. A. Nr. 5. 1922; Ann. d. Phys. 63. S. 621—644. 1920; 69. S. 270—284. 1922.

[2] C. W. Oseen, Ann. d. Phys. 48. S. 1—56. 1915.

Bilde der Moleküle einer optisch aktiven isotropen Substanz entspricht. Oseen findet, daß sich der Einfluß der Wechselwirkung zwischen den Resonatoren in demselben Molekül auf die Fortpflanzung des Lichtes darin äußert, daß sich in jeder Richtung zwei zirkularpolarisierte Wellen mit verschiedenen Geschwindigkeiten fortpflanzen können, d. h. in einer Drehung der Polarisationsebene, wobei die Drehung wesentlich *nur* von der geometrischen Asymmetrie der Moleküle bedingt wird.

In naher Verwandtschaft mit dieser Theorie steht die Bornsche Theorie[1]) von demselben Jahre, welche auch die natürliche optische Aktivität von Flüssigkeiten und Gasen mit Hilfe eines aktiven Molekülmodelles zu erklären versucht, das vier asymmetrisch gebundene Elektronen an den Ecken eines Tetraeders enthält. Zur Erklärung der Aktivität der „asymmetrischen" Kohlenstoffverbindungen genügt nach Born „weder die Annahme asymmetrischer Lage der schwingungsfähigen Partikeln an den Ecken des tetraederförmigen Kohlenstoffatoms, noch die Voraussetzung, daß jedes Partikel an seine Gleichgewichtslage mit anderen Kräften gebunden ist. Vielmehr muß notwendigerweise eine wechselseitige Beeinflussung der Partikeln vorhanden sein."

Die Frage ist, wie auch Born hervorhebt, von Bedeutung besonders für die Chemiker, welche zu einer anschaulichen Erklärung des optischen Verhaltens der asymmetrischen Kohlenstoffverbindungen gelangen wollen und sich die Moleküle der erwähnten Substanzen unter dem Bilde eines (nach neueren stereochemischen Auffassungen als irregulär[2]) gedachten) Tetraeders vorstellen, an dessen vier Ecken *verschiedene* Atome oder Atomgruppen sitzen. Ein derartiges Molekül ist jedoch, wie Born hervorhebt, mechanisch wesentlich verwickelter als das von ihm untersuchte, „denn die vier Atomgruppen an den Ecken des Tetraeders schwingen nicht selbst unter der Wirkung des Lichtes, sondern tragen schwingungsfähige Elektronen, die auf die Lichtwelle ansprechen". Nach einer von Prof. Oseen bei der zweiten nordischen Physikerversammlung in Uppsala (im August 1922) anläßlich eines von mir daselbst gehaltenen Vortrages gemachten Mitteilung, hat Prof. Born jedoch die Möglichkeit bezweifelt, daß ein von vier an den Ecken eines irregulären Tetraeders geordneten isotropen Resonatoren bestehendes Molekül (das Oseensche Molekülmodell) optisch aktiv sei, indem er, im Gegensatz zu Oseen, durch eine mathematische Untersuchung eines solchen Molekülmodelles zu einem negativen Ergebnis gelangt wäre.

---

[1]) M. Born, Physikal. Zeitschr. **16.** S. 251–258. 1915.

[2]) Vgl. Oseen, a. a. O., S. 55.

Schließlich ist noch zu erwähnen, daß auch Stark[1] die optische Aktivität von Kohlenstoffverbindungen durch die Annahme zu erklären versucht hat, daß die aktiven Moleküle vier im Raume asymmetrisch geordnete Resonatoren enthalten, von deren gegenseitigen Wechselwirkungen jedoch abgesehen wird, wogegen diese Resonatoren als äolotrop angenommen werden. Oseen (a. a. O.) findet indessen (wie auch Born), daß diese Annahmen nicht genügen, um zu einer mit den chemischen Tatsachen vereinbaren Erklärung der natürlichen Drehung zu kommen.

2. Wie aus dieser Übersicht hervorgeht, stimmen die neueren theoretischen Untersuchungen über die optische Aktivität isotroper Substanzen miteinander darin überein, daß man die Ursache dieser Erscheinung in einem asymmetrisch-tetraedrischen Bau der aktiven Moleküle sucht, wobei angenommen wird, daß sich schwingungsfähige Partikeln an den Ecken des Tetraeders befinden. In Betreff der Beschaffenheit und der Funktion dieser Partikeln scheinen jedoch die Meinungen auseinander zu gehen.

Von speziellem Interesse ist die Frage, ob das Oseensche Molekülmodell wirklich eine Drehung der Polarisationsebene zu erzeugen imstande ist oder nicht. Eine experimentelle Prüfung dieser Frage ist denkbar nur mit Hilfe der Hertzschen Wellen, die wegen ihrer Größe eine direkte Untersuchung der Wirkung eines artifiziellen Molekülmodelles dieser Art eventuell erlauben. Gegen die Möglichkeit, auf diesem Wege zu einem positiven Ergebnis zu gelangen, erheben sich jedoch von vornherein mehrere Bedenklichkeiten. Eine Anwendung von Raumgittern, die, wie bei meinen oben erwähnten Versuchen mit schraubenförmigen Resonatoren der Fall war, aus einer sehr großen Anzahl Molekülmodelle bestehen würden, kann nicht ohne sehr umfassende Anordnungen in Frage kommen bei Versuchen mit tetraedrisch gebauten Modellen von verhältnismäßig großen Dimensionen. Daß ein einziges oder einige wenige solche aus Resonatoren zusammengesetzte Molekülmodelle eine meßbare Drehung zu erzeugen vermöchten, scheint andererseits recht zweifelhaft, obwohl nicht ganz aussichtslos.[1])

---

[1] J. Stark, Prinzipien der Atomdynamik 3. S. 262ff. 1915.

Im Kapitel II dieser Arbeit wird über Versuche berichtet, durch welche es dem Verf. gelungen ist, eine Drehung der Polarisationsebene der elektromagnetischen Wellen nachzuweisen, welche durch ein aus vier isotropen Resonatoren (Kupferkugeln) bestehendes asymmetrisch-tetraedrisches Molekülmodell erzeugt worden ist. Falls nicht schon der erste Versuch, den ich zufälligerweise in dieser Richtung — mit einer Versuchsanordnung, die sich später als irreführend zeigte — vornahm, mich auf ein positives Ergebnis hätte hoffen lassen, so hätte ich mich kaum auf die recht delikaten Messungen eingelassen, die jetzt zu einer bejahenden Antwort auf die oben aufgestellte Frage geführt haben, ob ein Molekülmodell der soeben erwähnten Art eine merkbare Drehung zu erzeugen vermag. Außer dem, daß die Versuche mehrere der von Oseen theoretisch gezogenen Schlußfolgerungen bestätigt haben, sind durch sie auch einige in seiner Theorie bisher nicht (wenigstens nicht ausdrücklich) behandelte Fragen untersucht worden, z. B. die Anomalie, welche die Drehung für Schwingungsfrequenzen in der Nähe der Eigenfrequenz der Resonatoren zeigt, sowie auch die Abhängigkeit der Drehung von der Orientierung des Molekülmodells im Verhältnis zu der Fortpflanzungsrichtung und der Schwingungsebene der Wellen.

3. In seiner oben zitierten Arbeit hat Oseen auch das Drehungsvermögen der aktiven Kristalle und speziell das des Quarzes durch die Annahme zu erklären versucht, daß die benachbarten Moleküle (bzw. Atome), die er sich als spiralförmig angeordnet denkt (ohne daß er jedoch irgendein detailliertes Bild der Struktur aufstellt), eine Wechselwirkung aufeinander ausüben, die mit derjenigen analog ist, die zwischen elektromagnetischen Resonatoren stattfindet. Nach der von den Herren Bragg[2]) angestellten Röntgenstrahlanalyse des Quarzes bilden drei Moleküle $SiO_2$ zusammen ein optisch-

---

[1]) Vgl. die Einleitung der in 4. (S. 546) erwähnten Abh. des Verfassers (S. 8).

[2]) W. H. u. W. L. Bragg, X-rays and Crystal Structure S. 160 bis 167. 1918.

aktives Strukturelement[1]), bei dem die neun zu dem Elemente gehörigen Atome um eine zu der optischen Achse parallele trigonale Strukturachse spiralförmig angeordnet sind, wobei, je nach der Windungsrichtung der Spirale, das Element entweder rechts- oder linksdrehend ist für Lichtwellen, die sich in der Richtung der optischen Achse fortpflanzen. **Beckenkamp**[2]) hat später durch kristallographische Betrachtungen dieses Strukturmodell des Quarzes näher präzisiert bezüglich der Abstände der Kieselatome von der trigonalen Achse und der Lage der Sauerstoffatome im Verhältnis zu der der Kieselatome. Die Atome des Strukturelementes sind auch nach seiner Auffassung annähernd (aber nicht exakt) in einer Spirale angeordnet und zwar bei dem linksdrehenden Quarze in einer rechtsgewundenen (einem Korkzieher entsprechenden) Spirale und bei dem rechtsdrehenden Quarze in einer linksgewundenen.

In einer neulich veröffentlichten Übersicht über unsere gegenwärtigen Kenntnisse von der Struktur der Kristalle behauptet **Wyckoff**[2]) jedoch, daß sowohl das **Bragg**sche wie auch das **Beckenkamp**sche Strukturmodell des Quarzes auf „total inadequate" Schlußfolgerungen gegründet sei, weshalb nach seiner Ansicht „viel Arbeit noch übrig bleibt, sowohl in Sammlung von Daten wie auch in ihrer Interprätierung, ehe wir eine wirkliche Anweisung erhalten von der Art, auf welche die Atome beim Quarz angeordnet sind". Unter solchen Umständen und auch unabhängig davon schien es mir von Interesse zu untersuchen, ob ein Strukturmodell von der von Hrn. **Bragg** angegebenen Form, das sich aus neun Kupferkugeln leicht aufbauen ließ, eine merkbare Drehung der Polarisationsebene der elektromagnetischen Wellen erzeugen würde, in welchem Falle auch eine experimentelle Feststellung der Abhängigkeit der Drehung von der Spiralform und der Wellenlänge möglich wäre.

---

[1] Die Auffassung, daß beim Quarz drei Moleküle $SiO_2$ zusammen ein „*Kristallmolekül*" mit all den Eigenschaften ternärer Systeme bilden, hat auch **Lord Kelvin** in seiner **Robert Boyle**-Vorlesung in Oxford im Jahre 1893 ausgesprochen (vgl. **Lord Kelvin**, Vorl. über Molekulardynamik und die Theorie des Lichtes, deutsch von **B. Weinstein**, S. 536. 1909).

[2] **Ralph W. G. Wyckoff**, Journal of the Franklin Institute, 195. S. 208. 1923.

Im Kapitel III werden Versuche beschrieben, die ich in dieser Richtung und zwar mit positiven Ergebnissen ausgeführt habe.

4. Mit Ausnahme von einigen Zusätzen ist der vorliegende Aufsatz ein Auszug aus einer in schwedischer Sprache abgefaßten, in *Acta Academiae Aboensis*, *Mathem. et phys.* (III) im Dezember 1923 veröffentlichten Abhandlung des Verfassers.

## II. Versuche mit tetraedrischen Molekülmodellen.

1. Die Apparate, mit welchen die elektromagnetischen Wellen erzeugt und untersucht wurden, waren dieselben, deren ich mich früher bei den auf S. 541 erwähnten Versuchen bedient hatte. Bei der letzten dieser Untersuchungen war die Versuchsanordnung die in Fig. 4 meines letzten dieses Thema behandelnden Aufsatzes[1]) angegebene, auf welche Figur im folgenden oft verwiesen werden muß.

Mit Ausnahme einer nötig befundenen Änderung der Lage des drehenden Resonatorensystems (vgl. unten) war bei der im folgenden beschriebenen Untersuchung die Versuchsanordnung fast ganz dieselbe wie die zuletzt erwähnte. Die bei den Intensitätsmessungen erreichte Genauigkeit ist in meinem oben erwähnten ausführlicheren Aufsatze eingehend erörtert worden. Das Beobachtungsmaterial ist auch daselbst größtenteils wiedergegeben. Wegen der Kleinheit der Galvanometerausschläge und der zu beobachtenden Drehungen der Polarisationsebene standen die Messungen manchmal fast an der Grenze des mit meinen jetzigen experimentellen Hilfsmitteln Erreichbaren. Trotz Anwendung der Juliusschen Aufhängevorrichtung waren die von Erschütterungen herrührenden Störungen der Galvanometer so groß, daß alle definitiven Messungen nachts ausgeführt werden mußten.

2. Als ich die letzten ergänzenden Versuche über die durch ein aktives Raumgitter erzeugte Rotationspolarisation im Mai 1922 abgeschlossen hatte, machte ich gelegentlich einen Versuch mit einem Molekülmodell, das dem oben erwähnten, von Oseen theoretisch untersuchten entsprach. Es bestand aus vier gleichen kupfernen Hohlkugeln, also aus vier gleichen *isotropen* Resonatoren, die sich an je einer Ecke eines irregulären Tetraeders befanden. Die Kupferkugeln, deren Radius

---

1) Karl F. Lindman, Ann. d. Phys. **69**. S. 270–284. 1922.

= 3,5 cm war, wurden in Baumwolle in derselben zylindrischen Pappschachtel eingebettet, wo sich das aus spiralförmigen Resonatoren bestehende Raumgitter vorher befunden hatte. Die Pappschachtel mit dem Molekülmodell nahm dabei den Platz des Resonatorensystems $M$ ein (vgl. die oben erwähnte Figur).

Schon vor mehreren Jahren hatte ich gewisse Versuche mit kugelförmigen Resonatoren von der Größe der genannten Kugeln ausgeführt und dabei gefunden, daß sie eine, obwohl etwas schwach ausgeprägte Eigenperiode hatten, die in Übereinstimmung mit einer von J. J. Thomson theoretisch aufgestellten Formel[1]) einer halben Eigenwellenlänge $^1/_2\,\lambda_0 = 12{,}7$ cm entsprach. Um überhaupt eine eventuelle merkbare Wirkung zu erhalten, schien es geraten, zuerst Wellen zu benutzen, deren halbe Länge von dieser Größe oder vielmehr ein wenig kleiner war.[2]) Ich benutzte deshalb zuerst Wellen, deren halbe Länge $^1/_2\,\lambda = 9$ cm oder genauer $= 8{,}8$ cm war (die ganze Wellenlänge, 17,6 cm, war von derselben Größenordnung wie die Dimensionen des Molekülmodelles, wobei die Abstände zwischen den benachbarten Resonatoren wenigstens *etwas* kleiner als die Wellenlänge waren).[3]) Durch allmähliche Drehung des Empfängers ($R$) erhielt ich eine symmetrische Intensitätskurve, deren höchster Punkt eine Lage einnahm, die eine Drehung der Polarisationsebene um etwa 7° nach links (für ein gegen die Fortpflanzungsrichtung der Wellen blickendes Auge) anzeigte. Nachdem die Pappschachtel mit dem Molekülmodell 180° um die geometrische Achse der Schachtel

---

[1]) Nach J. F. Thomson (Recent Researches in Electr. and. Magn. S. 370, 1893) entspricht der einfachsten axial-symmetrischen ersten Eigenschwingung einer sehr gut leitenden Kugel eine Wellenlänge in Luft

$$\lambda_0 = \frac{4\pi a}{\sqrt{3}} = 7{,}25\,a\,,$$

wo $a$ den Radius der Kugel bezeichnet.

[2]) Es ist von vornherein denkbar, daß die Drehung unter Zeichenwechsel den Wert Null annimmt, wenn man beim Variieren der Wellenlänge die Eigenwellenlänge der Resonatoren passiert.

[3]) Die Dimensionen des Modelles sind in dem ausführlicheren Aufsatze des Verf.'s genau angegeben. In seiner Theorie setzt Oseen voraus, daß die Abstände zwischen den benachbarten Resonatoren des Molekülmodelles wesentlich kleiner als die Länge der einfallenden Wellen (eigentlich klein gegen sie) sind.

gedreht worden war, wurde eine Drehung der Polarisationsebene = 6° in demselben Sinne wie vorher erhalten. Die Schachtel wurde dann noch so gedreht, daß die Wellen das Modell in entgegengesetzter Richtung gegen vorher passierten. Auch jetzt wurde eine Drehung der Polarisationsebene von ungefähr derselben Größe und in demselben Sinne wie vorher beobachtet. Bezüglich der ursprünglichen Orientierung des Modelles zur Strahlenrichtung und der mit anderen Wellenlängen mit demselben Modelle ausgeführten Versuche verweise ich hier auf meinen ausführlicheren, auf S. 546 erwähnten Bericht.

3. Als ich im Herbst 1923 diese Versuche wieder aufnahm, zeigte es sich, daß die soeben erwähnten ersten Versuche nicht einwandfrei waren. Durch eine ganze Reihe von Versuchen (vgl. den ausführlichen Aufsatz) konnte jetzt nachgewiesen werden, daß die Wand des Metallrohres *U*, gegen welche das an sich asymmetrische Molekülmodell, das sich innerhalb dieses Rohres befand, eine unsymmetrische Stellung einnahm, einen störenden Einfluß auf die elektrischen Schwingungen der kugelförmigen Resonatoren und dadurch auch auf die beobachteten Drehungen der Polarisationsebene ausübte, so daß diese Drehungen nicht von dem Molekülmodell allein, sondern von ihm im Verein mit den umschließenden Metallrohre herrührten.[1] Bei Untersuchung der von dem Molekülmodelle allein eventuell erzeugten Wirkung mußte also das Modell außerhalb des Metallrohres, entweder vor oder hinter ihm, aufgestellt werden, so daß das Rohr (nebst dem Schirme *S* in der oben erwähnten Figur) nur zur Begrenzung des Strahlenbündels diente. Ein Einfluß der in der Pappschachtel etwas ungleichmäßig verteilten Baumwolle war dagegen nicht zu befürchten, weil,

---

[1] Bei den in der Einleitung und auf S. 546 erwähnten Versuchen mit dem aus mehreren Hunderten spiralförmigen Resonatoren bestehenden Raumgitter machte sich eine derartige Wirkung des Metallrohres *U* nicht geltend, denn die Drehung der Polarisationsebene war dabei unabhängig davon, ob das Gitter von dem Metallrohr umschlossen war oder nicht, was auch erklärlich ist, da das Rohr in diesem Falle stets eine symmetrische Stellung zu dem Gitter hatte, das als Ganzes keine Asymmetrie zeigte. Das Rohr wurde bei diesen Versuchen nur zur Verhinderung der Zerstreuung der Wellen benutzt (vgl. die Fußnote 2 auf S. 627 in Ann. d. Phys. 63. 1920).

wie durch besondere Versuche konstatiert wurde, die Baumwolle allein kaum eine merkbare Schwächung des durch sie hindurchgehenden Strahlenbündels erzeugte.

4. Bei den neuen Versuchen, die jetzt mit tetraedrischen Molekülmodellen ausgeführt wurden, war die Pappschachtel, die das Modell enthielt, aus dem Rohre *U* nach *R* zu stets soviel herausgezogen, daß sich das Modell vollständig außerhalb des Rohres befand. Der Abstand zwischen der Mitte des Tetraeders und dem Meßresonator *R* war dabei etwa 90 cm, während der Abstand zwischen der durch den Rand des Rohres *U* gelegten Ebene und der Oberfläche der am nächsten zu dieser Ebene liegenden Kugel mindestens 6 oder 7 cm war. Eine Vergrößerung des letztgenannten Abstandes zu etwa 15 cm (wie auch eine Verkleinerung des Abstandes zwischen *U* nach *R*) hatte bei wiederholten Versuchen keinen merkbaren Einfluß auf die von dem Molekülmodelle erzeugten Drehungen der Polarisationsebene. Irgendwelche vom Rohre *U* herrührenden Störungen machten sich also nicht geltend, wenn sich das Molekülmodell in der erstgenannten Lage außerhalb des Rohres befand. Dies wurde auch durch gewisse später beschriebene Versuche bestätigt.

5. Bei den ersten im Moment 3 erwähnten Versuchen waren die Abstände zwischen den kugelförmigen Bestandteilen des Molekülmodelles ganz willkürlich gewählt worden, wobei nur beachtet worden war, daß das Modell einen asymmetrischen Charakter erhielt. Bei den neuen Versuchen galt es zuerst, aus den vier kupfernen Hohlkugeln ein Molekülmodell von einer bestimmten asymmetrisch-tetraedrischen Form aufzubauen und die Kugeln dabei miteinander fest zu verbinden. Die Verbindung wurde mittels dünner Holzleisten[1]) erzielt, wobei die Enden der Leisten mit Syndetikon an den Kugeln geleimt wurden. Die vier Kugeln *A*, *B*, *C*, *D* (Fig. 1, I) wurden dabei asymmetrisch so geordnet, daß ihre Mittelpunkte mit je einem Eckpunkte eines Würfels zusammenfielen. Die Verbindungsfläche zwischen *A* und *B*, *B* und *C*, *C* und *D* waren alle 4 cm lang und also recht klein im Verhältnis zu der Eigenwellenlänge der Kugeln (2 × 12,7 cm). Weil der Radius der

---

[1]) Hinsichtlich der elektrischen Wellen verhielten sich diese Leisten wie vollkommene Isolatoren und übten auf die Wellen keine merkbare Wirkung aus.

Kugeln = 3,5 cm war, waren die Abstände zwischen den Mittelpunkten der genannten Kugeln = 11 cm (in Fig. 1 sind die Kugeln mit verhältnismäßig zu kleinem Radius gezeichnet). Außer den erwähnten Verbindungsleisten kamen solche auch vor zwischen den Kugeln *B* und *D*, *A* und *C*, *A* und *D*, wie in der Figur angedeutet ist. Von den vier rechtwinkligen Dreiecken, die das Tetraeder begrenzten, waren, wie aus dem Gesagten hervorgeht, zwei und zwar *A B C* und *B C D* gleichschenklig, kongruent und gleichgestellt im Verhältnis zu der außerhalb ihrer Ebene gelegenen Kugel (*D* bzw. *A*). Die beiden anderen miteinander kongruenten Dreiecke *A C D* und *A B D* waren ungleichseitig und auch gleichgestellt im Verhältnis zu der außerhalb ihrer Ebene gelegenen Kugel (*B* bzw. *C*).

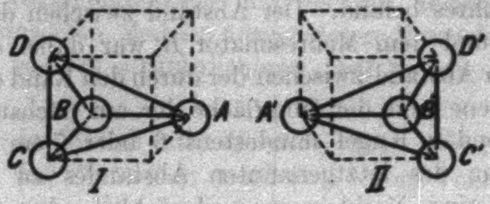


Fig. 1.

Außer diesem Modelle (I) wurde schon im Anfang ein zweites (Fig. 1, II) aufgebaut, das das Spiegelbild des ersteren bildete. Außerdem wurden später andere Modelle angefertigt, die im Zusammenhang mit den Versuchen erwähnt werden.

6. Das Tetraeder I wurde jetzt anfänglich so gelegt, daß die durch das Rohr *U* hindurchgegangenen Wellen auf das Dreieck *A B C* (Fig. 1, I) annähernd senkrecht einfielen, während die Kugel *D* gegen *R* gekehrt war. Als die Kathete *A B* horizontal war und sich die Kugeln *C* und *D* unterhalb der durch *A B* gelegten Horizontalebene befanden, erhielt ich bei Drehung von *R* die Intensitätskurve II in Fig. 2. Es bezeichnen hier $\delta$ den an der Gradscheibe des Empfängers abgelesenen Winkel (der Gradstrich 90° entspricht $R \parallel O$) und *J* den Ausschlag des mit dem Meßresonator verbundenen Galvanometers, ausgedrückt in Prozenten von dem gleichzeitigen Ausschlage des mit dem Standardindikator verbundenen Galvanometers, d. h. die gemessene Strahlungsintensität. Man sieht, daß die Kurve II einen regelmäßigen Verlauf hat und

daß sie ein wenig nach rechts verschoben ist im Vergleich mit der Kurve I, die erhalten wurde, bevor das Tetraeder in die Pappschachtel eingeführt worden war (die Schachtel enthielt dann nur Baumwolle und befand sich in derselben Lage wie bei der Aufnahme der Kurve II). Für die Abszisse des Scheitelpunktes der Kurve II geben die Mittelpunkte der in der Figur aufgezogenen zur Abszissenachse parallelen Sehnen dieser Kurve den Wert $\frac{1}{4}(93{,}0^\circ + 92{,}5^\circ + 92{,}5^\circ + 92{,}0^\circ) = 92{,}5^\circ$. Die zur $\delta$-Achse parallelen Sehnen der Kurve I werden dagegen sehr genau von der durch den Punkt $\delta = 90^\circ$ gehenden Ordinate halbiert, welches zeigt, daß irgendeine Unsymmetrie in der Aufstellung der Apparate nicht vorhanden war (bei allen folgenden Versuchen wurden die Apparate nicht das mindeste von ihren jetzt eingenommenen Lagen verrückt). Als Ergebnis dieser Analyse der Kurven I und II in Fig. 2 ergibt sich also

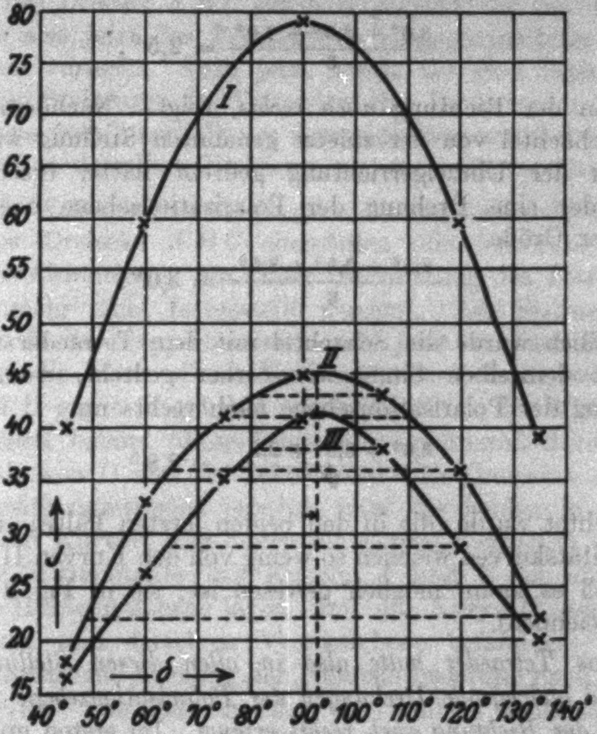


Fig. 2.

eine *2,5°* große Drehung der Schwingungs- bzw. Polarisationsebene der Wellen in der Richtung nach rechts.

Nachdem die Pappschachtel mit dem Tetraeder 90° in der Uhrzeigerrichtung (für ein entgegen der Fortpflanzungsrichtung der Wellen blickendes Auge) um ihre geometrische Achse gedreht worden war, erhielt ich die Kurve III in Fig. 2, die eine Drehung der Polarisationsebene um

$$\frac{3{,}0^\circ + 2{,}5^\circ + 2{,}0^\circ}{3} = 2{,}5^\circ,$$

auch in der Richtung *nach rechts*, zeigt. Nachdem ich die Pappschachtel von der zuletzt genannten Stellung wieder um 90° in der Uhrzeigerrichtung gedreht hatte, erzeugte das Tetraeder eine Drehung der Polarisationsebene nach rechts von der Größe

$$\frac{2{,}5^\circ + 3{,}5^\circ + 3{,}0^\circ}{3} = 3{,}0^\circ.$$

Schließlich wurde die Schachtel mit dem Tetraeder noch um 90° in demselben Sinne wie vorher gedreht, wonach eine Drehung der Polarisationsebene nach rechts um

$$\frac{3{,}0^\circ + 3{,}0^\circ + 2{,}5^\circ}{3} = 2{,}8^\circ$$

beobachtet wurde (die in den beiden letzten Fällen erhaltenen Intensitätskurven weichen so wenig von den Kurven II bzw. III ab, daß es kaum möglich gewesen ist, sie in Fig. 2 deutlich aufzuzeichnen).

*Das Tetraeder hatte also in allen diesen Stellungen annähernd gleichgroße Drehungen der Polarisationsebene und zwar alle in der Richtung nach rechts erzeugt.* Im ersten und dritten und ebenso im zweiten und vierten Falle nahm das Tetraeder äquivalente Stellungen zu der Schwingungsebene der einfallenden Wellen ein (in den Fällen 1 und 3 befanden sich die Mittelpunkte der Kugeln *A* und *B* in derselben Horizontalebene, in den Fällen 2 und 4 in derselben Vertikalebene). Die entsprechenden Mittelwerte der Drehungswinkel sind

$$\frac{2{,}5^\circ + 3{,}0^\circ}{2} = 2{,}8^\circ \quad \text{bzw.} \quad \frac{2{,}5^\circ + 2{,}8^\circ}{2} = 2{,}7^\circ.$$

Die Drehung war also bei diesen Versuchen von der Stellung des Tetraeders im Verhältnis zu der Schwingungsebene der

Wellen nicht merkbar abhängig. Das Mittel der vier beobachteten Drehungswinkel ist

$$\frac{2,5^\circ + 2,5^\circ + 3,0^\circ + 2,8^\circ}{4} = 2,7^\circ.$$

Die Schachtel mit dem Tetraeder wurde jetzt so gekehrt, daß die Kugel *D* von den Wellen zuerst getroffen wurde, während das Dreieck *A B C* gegen *R* gekehrt war (die Wellen passierten also jetzt das Tetraeder in entgegengesetzter Richtung gegen vorher). Auch jetzt wurde bei zwei zueinander senkrechten Stellungen des Tetraeders eine Drehung der Polarisationsebene von (innerhalb der Genauigkeitsgrenzen) derselben Größe und in derselben Richtung wie vorher konstatiert.

7. Die Wellen waren bis jetzt annähernd senkrecht auf die Ebene des Dreiecks *A B C* eingefallen (die jedenfalls nicht sehr große Abweichung von dieser Orientierung des Tetraeders kann nunmehr nicht festgestellt werden). Die Stellung des Tetraeders in der Pappschachtel wurde jetzt so geändert, daß die Wellen die Ebene dieses Dreieckes schief trafen, während die Kugel *D* gegen *R* gekehrt war und sich an der Mittellinie der Schachtel befand (diese Linie ging annähernd durch den Mittelpunkt von *D* und den Schwerpunkt des Dreieckes *ABC*). Die Intensitätsmessungen ergaben jetzt die beiden in Fig. 3 gezeichneten Kurven, von denen die Kurve I erhalten wurde, wenn die Mittelpunkte der Kugeln *A* und *C* in ein und derselben Horizontalebene lagen, und die Kurve II, wenn sie sich in ein und derselben Vertikalebene befanden. Beide Kurven zeigen eine Drehung der Polarisationsebene nach rechts um etwa 3°. Die Verkleinerung des Winkels zwischen den einfallenden Strahlen und der Ebene des Dreiecks *A B C* hatte also keine merkbare Veränderung der Drehung bewirkt.

8. Bei den zunächst folgenden Versuchen war das Tetraeder so orientiert, daß die einfallenden Wellen die Ebene des Dreieckes *A C D* (Fig. 1, I) annähernd senkrecht trafen, während die Kugel *B* gegen *R* gekehrt war. Als die Hypotenuse *A D* horizontal war, erhielt ich beim Variieren der Stellung von *R* die Kurve I in Fig. 4, die eine Drehung der Polarisationsebene um 5° nach rechts zeigt. Die Kurve II, die erhalten wurde, wenn sich *A* und *D* in ein und derselben Vertikalebene befanden, zeigt *keine merkbare Drehung der Polarisationsebene.* Wenn die Wellen

auf das ungleichseitige Dreieck *A C D* einfielen, war also die Größe der Drehung von der Stellung des Tetraeders zu der Schwingungsebene in recht hohem Grade abhängig, obwohl die Drehung auch jetzt (insofern sie nicht $= 0$ war) stets in der Richtung nach rechts stattfand. Der Mittelwert der Drehungen, $\frac{0^\circ + 5^\circ}{2} = 2{,}5^\circ$, für verschiedene Stellungen des Tetraeders stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit den früher beobachteten Drehungen überein.

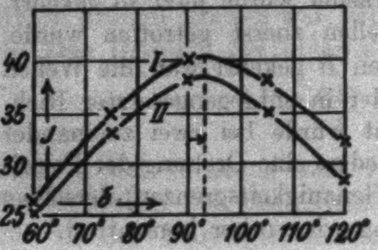


Fig. 3.

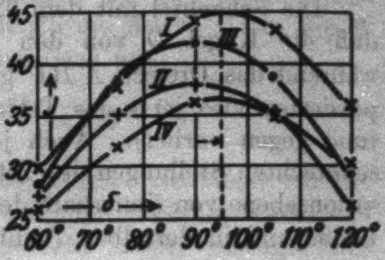


Fig. 4.

Nachdem ich die Pappschachtel mit dem Molekülmodelle so gedreht hatte, daß die Strahlen durch sie in der entgegengesetzten Richtung gegen vorher hindurchgingen (die Kugel *B* war also jetzt gegen *O* gekehrt), erhielt ich die Kurven III und IV in Fig. 4. Die erstere, die keine merkbare Drehung der Polarisationsebene zeigt, bezieht sich auf den Fall, daß *A* und *D* in ein und derselben Horizontalebene lagen, die letztere, die eine Drehung um 5° nach rechts zeigt, auf eine zu der vorigen senkrechten Stellung. Im Mittel wurde also auch jetzt eine ebensogroße Drehung nach rechts wie vorher erhalten, obwohl die Drehungen bei entsprechenden Stellungen des Tetraeders *für die entgegengesetzten Strahlrichtungen komplementär waren*, indem die Kurven I und III und ebenso II und IV, welche gleichen Stellungen der Hypotenuse *A D* entsprechen, für die eine Strahlenrichtung eine maximale und für die entgegengesetzte Strahlenrichtung keine merkbare Drehung anzeigen.

Diese Messungen wurden noch durch einen Versuch ergänzt, bei dem die Wellen die Ebene des Dreieckes *A C D* schief trafen, während die Kugel *B* gegen *R* gekehrt war und ihr Mittelpunkt sich in der Nähe der Mittellinie der Pappschachtel befand. Für die Drehung der Polarisationsebene gaben die dabei erhaltenen Kurven — innerhalb der Fehlergrenzen — dieselben Werte (5° bzw. 0°), wie die in den entsprechenden Fällen früher erhaltenen (als die Wellen die Fläche $ACD$ annähernd senkrecht trafen).

9. Hiermit war die Einwirkung des tetraedrischen Molekülmodelles I auf die Polarisationsebene wenigstens in den wesentlichsten verschiedenen Orientierungen des Tetraeders (im Verhältnis zu der Strahlenrichtung und der ursprünglichen Polarisationsebene), die vorkommen konnten, untersucht worden. Die Ergebnisse dieser Untersuchung können so zusammengefaßt werden, daß *das betreffende Molekülmodell* (I in Fig. 1) *die Polarisationsebene der bei den Versuchen angewandten* $2 \times 8{,}8$ *cm langen elektromagnetischen Wellen nach rechts um einen Betrag drehte, der von der Orientierung des Tetraeders abhing und, innerhalb der Grenzen 0° und 5° variierend, im Mittel = etwa* $2^1/_2$ *war. Wenn das eine der beiden gleichschenkligen Dreiecke, die das Tetraeder begrenzten, entweder gegen den Oszillator oder gegen den Empfänger gekehrt war, so hing die Drehung von der Stellung des Tetraeders zu der Schwingungsebene nicht merkbar ab, wogegen sich eine solche Abhängigkeit sogar in hohem Grade geltend machte, wenn das eine der beiden ungleichseitigen Dreiecke eine solche Lage einnahm.* Zu bemerken ist noch, daß die Wellen, auch nachdem sie das Molekülmodell passiert hatten, planpolarisiert waren, indem keine merkbare Wirkung auf den Meßresonator konstatiert werden konnte, wenn dieses zu der der maximalen Intensität entsprechenden Stellung senkrecht war.

10. Bei allen bis jetzt beschriebenen, mit dem Modell I ausgeführten Versuchen war die halbe Länge der Wellen = 8,8 cm und also etwas kleiner als die halbe Eigenwellenlänge (12,7 cm) der kugelförmigen Resonatoren. Es wurden jetzt Versuche mit verschieden langen Wellen ausgeführt, während sich das Molekülmodell in derjenigen Lage befand, in der es soeben die Polarisationsebene der $2 \times 8{,}8$ cm langen Wellen um 5° gedreht hatte (die Wellen fielen also schief auf das Dreieck $ACD$ ein, während $A$ und $D$ in ein und derselben Horizontalebene lagen). Die Ergebnisse aller dieser

Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt[1]), wobei die — den größeren Wellenlängen entsprechenden — Drehungen nach links als positiv und diejenigen nach rechts als negativ bezeichnet sind.

| $^1/_2\,\lambda$ | $\varphi$ |
|---|---|
| 18 cm | $+\,^1/_3\,(3{,}0^\circ + 3{,}0^\circ + 3{,}5^\circ) = +\,3{,}2^\circ$ |
| 16 „ | $+\,^1/_3\,(3{,}0^\circ + 2{,}5^\circ + 2{,}5^\circ) = +\,2{,}7^\circ$ |
| 14 „ | . . . . . . . . . . etwa $+\,1{,}5^\circ$ |
| 11,9 „ | $-\,^1/_3\,(1{,}5^\circ + 2{,}0^\circ + 3{,}2^\circ) = -\,2{,}2^\circ$ |
| 8,8 „ | $-\,^1/_3\,(6^\circ + 4{,}5^\circ + 4{,}5^\circ) = -\,5{,}0^\circ$ |
| 6,0 „ | . . . . . . . . . . etwa $-\,4^\circ$ |

Die aus diesen Messungen hervorgehende Abhängigkeit der Drehung ($\varphi$) von der Wellenlänge ($\lambda$) wird durch die Kurve in Fig. 5 graphisch dargestellt. Es hat diese Kurve ganz denselben Charakter wie die entsprechende Kurve, die ich früher erhalten hatte bei meinen Versuchen über die von einem aus spiralförmigen Resonatoren bestehenden Raumgitter erzeugte Drehung und welche in guter Übereinstimmung sowohl mit der Drude-Natansonschen Theorie für die natürliche Drehung wie auch mit neueren optischen Versuchen steht.[2]) Man findet demnach, daß die Drehung ($\varphi$) unter Zeichenwechsel den Wert Null für eine Wellenlänge $\lambda = 2 \times 13{,}2$ cm

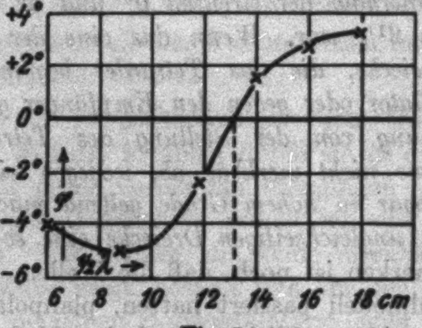


Fig. 5.

---

[1]) Die in den verschiedenen Fällen jetzt und im folgenden erhaltenen Intensitätskurven und die ihnen zugrunde liegenden Beobachtungen finden sich sämtlich in dem ausführlicheren, auf S. 546 erwähnten Berichte.

[2]) Vgl. Ann. d. Phys. **69**. S. 270—284. 1922.

annimmt, die von der Wellenlänge der freien Eigenschwingungen der kugelförmigen Resonatoren ($\lambda_0 = 2 \times 12{,}7$ cm) nur sehr wenig abweicht. Daß jene Wellenlänge ein wenig größer als diese ist, kann dadurch erklärt werden, daß die Kapazität und folglich auch die Schwingungsperiode der Metallkugeln etwas vergrößert wurden, als sie in dem tetraedrischen Modelle in die Nähe voneinander gebracht wurden. Auf jeder Seite von der Wellenlänge, für welche $\varphi = 0$ ist, hat $\varphi$ einen Extremwert, wobei derjenige auf der Seite der kleineren Wellenlängen der größere ist (der Maximalpunkt der Kurve kann offenbar nicht weit von $^1/_2 \lambda = 18$ cm liegen). Wie die kürzeren Wellen, waren auch die längeren nach dem Passieren des Molekülmodelles wenigstens sehr nahe geradlinig polarisiert, während diejenigen Wellen, welche bei meinen früheren Versuchen das aus schraubenförmigen Resonatoren bestehende Raumgitter verlassen hatten, deutlich elliptisch potensiert waren, falls $\lambda = \lambda_0$ war oder nur wenig von diesem Werte abwich. Diese Verschiedenheit ist wahrscheinlich dadurch bedingt, daß das selektive Absorptionsvermögen der kugelförmigen Resonatoren erheblich weniger ausgeprägt war als das der spiralförmigen Resonatoren, weshalb die Absorption in dem erstgenannten Falle sogar in der Nähe der Eigenfrequenz der Resonatoren relativ gering war.

Wie aus Fig. 5 hervorgeht, war die Drehung am größten für eine Wellenlänge, die mit der bei den Versuchen zuerst und am meisten angewandten Wellenlänge $\lambda = 2 \times 8{,}8$ cm fast ganz übereinstimmte, was für das Gelingen der Versuche besonders günstig gewesen ist. Die auf S. 547 erwähnten Gründe für die Wahl (bei den ersten Versuchen) einer Wellenlänge, die ein wenig kleiner als die Eigenwellenlänge der kugelförmigen Resonatoren war, haben sich demnach als ganz berechtigt erwiesen.

Zur Prüfung der Schlußfolgerung, daß die Drehung $= 0$ für $\lambda = 2 \times 13{,}2$ cm sei, machte ich noch einen Versuch mit Wellen von dieser Länge. Eine Drehung der Polarisationsebene konnte in der Tat in diesem Falle nicht beobachtet werden, und irgendeine Elliptizität der Schwingungen konnte auch jetzt nicht sicher festgestellt werden. Es würde von Interesse sein, zu erfahren, ob die Oseensche Theorie den Wechsel des Vorzeichens vorauszusehen läßt, den die Drehung nach den oben beschriebenen Versuchen erfährt, wenn man beim Variieren der Wellenlänge die Eigenwellenlänge der Resonatoren passiert.

Ob die Drehungskurve in Fig. 5 in ihrem Verlauf mit der Natansonschen Formel[1]) exakt übereinstimmt, habe ich nicht untersucht, weil die beobachteten Drehungen infolge ihrer geringen Größe nicht so genau bestimmt werden konnten, wie für eine derartige quantitative Prüfung wünschenswert gewesen wäre. Die eventuellen Abweichungen von dieser, durch meine früheren Versuche mit schraubenförmigen Resonatoren bestätigten Formel dürften jedoch kaum größer sein, als daß sie durch Versuchsfehler erklärt werden können (zu bemerken ist, daß sich diese Formel nicht auf eine spezielle Vorstellung von dem Bau der aktiven Moleküle gründet).

Versuche mit Wellen, die im Verhältnis zu der Eigenwellenlänge der Resonatoren groß waren, konnten mit Hilfe der bei dieser Untersuchung angewandten Versuchsanordnung nicht ausgeführt werden, weil die Drehungen, die alsdann zu erhalten waren, aller Wahrscheinlichkeit nach zu klein gewesen wären, um mit irgendeiner Sicherheit festgestellt werden zu können. Durch Anwendung eines aus zahlreichen kleinen tetraedrischen Molekülmodellen bestehenden dreidimensionalen Systems, das als Ganzes ein Modell einer optisch aktiven isotropen Substanz bilden würde, werde ich eventuell später in der Lage sein, Versuche von der erwähnten Art auszuführen.

11. Obwohl die zuletzt beschriebenen Versuche zweifellos ergeben hatten, daß unter im übrigen gleichen Umständen die Drehung von dem Verhältnis der Länge der einfallenden Wellen zu der Eigenwellenlänge der kugelförmigen Resonatoren abhing, war es noch denkbar, daß die Drehung auch — außer von der geometrischen Asymmetrie des Molekülmodelles — von dem Verhältnis der Größe des Modelles zu der Eigenwellenlänge der Resonatoren abhängig wäre. Wenn nämlich die Abstände

---

[1] Vgl. Ann. d. Phys. 69. S. 271, Formel (2). 1922. — Es mag hier ein an derselben Stelle (S. 272) vorkommender und dieselbe Formel berührender Druckfehler berichtigt werden. Es muß nämlich der im Nenner der Formel (2a), S. 272, vorkommende Faktor *k* nicht innerhalb, sondern, wie man sofort einsieht, außerhalb der Klammer stehen.

zwischen den Mittelpunkten der Resonatoren in demselben Verhältnis verändert werden, so muß auch dies eine Veränderung der Wechselwirkung der hinsichtlich ihrer Größe unveränderten Resonatoren sowie auch der Kapazität bzw. der Eigenperiode derselben herbeiführen können; außerdem treffen — bei unveränderter Orientierung des Tetraeders — die einfallenden Wellenimpulse die verschiedenen Resonatoren dann mit anderen relativen Schwingungsphasen wie vorher.

Um diese Frage nicht ganz dahin zu lassen, wurden einige Versuche mit einem Modell (III) ausgeführt, das ganz dieselbe asymmetrisch-tetraedrische Form wie das vorher benutzte hatte, aber kleiner als dieses war, indem die Verbindungsstücke zwischen den nächstgelegenen Kugeln in dem neuen Modell nur 1 cm anstatt wie vorher 4 cm waren. Weil die Kugeln von derselben Größe wie die zu dem Modell I gehörigen waren und also einen Radius = 3,5 cm hatten, waren also die Abstände zwischen den Mittelpunkten der entsprechenden Kugeln im Verhältnis 11 : 8 verkleinert worden. Wenn das Modell III auf dieselbe Weise orientiert war, wie das Modell I, als dieses eine 5° große Drehung der Polarisationsebene der 2 × 8,8 cm langen Wellen erzeugte, erhielt ich bei einem Versuche mit Wellen von dieser Länge eine Drehung um etwa 4° nach rechts, und wenn das Modell III in eine Stellung gebracht wurde, bei der das Modell I eine Drehung von 2,5—3° gegeben hatte, konnte *keine Drehung* sicher festgestellt werden. Es ist denkbar, daß, wenn die Wellen die erwähnte Länge hatten, die Schwingungen der im Modell III relativ dicht angehäuften Resonatoren einander schwächten und daß dies eine Verringerung des Drehungsvermögens des Modelles zur Folge hatte. Gegen diese Versuche kann vielleicht eingewandt werden, daß das Modell III hauptsächlich von dem zentralen Teil des Strahlenbündels getroffen wurde, während auf das Modell I auch die peripherischen Teile des Strahlenbündels einwirkten, welcher Einwand übrigens in gewissem Grade auch bei den früheren Versuchen zutrifft, bei denen das Modell I auf verschiedene Weise orientiert war. Von wesentlicher Bedeutung konnte dieser Umstand jedoch nicht sein; da ein Versuch mit vier an den Ecken eines zu dem Strahlenbündel senkrechten Quadrates geordneten Kugeln von der vorher benutzten Größe ergab, daß das Absorptionsvermögen des Kugelsystems davon unabhängig war, ob die Kugeln um den zentralen Strahl dicht angehäuft waren oder ob sie eine mehr peripherische Lage (in der Nähe der Schachtelwand) hatten.

12. Die in den Momenten 6—10 beschriebenen Versuche waren alle mit ein und demselben tetraedrischen Molekülmodelle (I in Fig. 1) ausgeführt. Wenn nun die beobachteten Drehungen wirklich durch die geometrische Asymmetrie des Tetraeders bedingt waren, so müßte man erwarten, daß ein tetraedrisches Molekülmodell, welches das Spiegelbild des ersteren bildete, gleich große, aber entgegengesetzt gerichtete Drehungen wie das zuerst genannte erzeugen würde. Daß dies wirklich der Fall war, ging aus denjenigen Versuchen hervor, die jetzt mit dem Modelle II in Fig. 1 ausgeführt wurden.

Als die 2 × 8,8 cm langen Wellen annähernd senkrecht auf das gleichschenklige Dreieck $A' B' C'$ einfielen, während die Kugel $D'$ gegen $R$ gekehrt war, erhielt ich die in Fig. 6 wiedergegebenen Kurven, von denen I einer horizontalen und II einer vertikalen Stellung der Hypotenuse $A' C'$ entsprechen. In beiden Fällen war, wie aus der Gestalt der Kurven hervorgeht, die Polarisationsebene *nach links* gedreht worden und zwar um einen angenähert gleich großen Betrag (etwa 2,5°), wie sie bei dem entsprechenden Versuche mit dem Modell I nach rechts gedreht worden war.

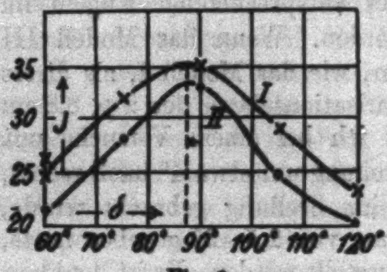


Fig. 6.

Wenn dagegen das ungleichseitige Dreieck $A' C' D'$ gegen die Wellen gekehrt war, erhielt ich bei einer gewissen Stellung des Tetraeders eine Drehung um 5° nach links und bei einer zu der vorigen senkrechten Stellung keine merkbare Drehung.

13. Das Tetraeder II, das bei den soeben erwähnten Versuchen in der vom Metallrohre $U$ nach $R$ zu ausgezogenen Pappschachtel eingeschlossen war, wurde jetzt vor der gegen den Oszillator ($O$) gekehrten Öffnung des Metallrohres mittels langer Bindfäden in einer solchen Stellung aufgehängt, daß das Dreieck $A' B' C'$ gegen $O$ gekehrt war, während die Kugel $D'$ gegen die Mitte der erwähnten Öffnung des Metallrohres $U$ gekehrt war. Zwischen der anderen Öffnung des

Metallrohres (ein wenig davon entfernt) und dem Meßresonator *R* wurde gleichzeitig das Tetraeder I in seine alte Lage in der Pappschachtel gebracht und dabei so orientiert, daß seine Stellung der des Tetraeters II entsprach. Die von *O* kommenden 2 × 8,8 cm langen Wellen passierten also zuerst das linksdrehende Tetraeder II, gingen dann durch das Metallrohr hindurch und passierten nachher das rechtsdrehende Tetraeder I. Beim Variieren der Stellung des Meßresonators erhielt ich dann die Kurve I in Fig. 7, welche zeigt, daß, wie auch zu erwarten war, *die Drehungswirkungen der beiden Tetraeder einander aufhoben.* Weil bei diesem Versuche die beiden Tetraeder entgegengesetzte Stellungen zu dem zwischen ihnen vorkommenden Metallrohre *U* einnahmen und in sehr verschiedenen Entfernungen von dem Metallschirme *S* waren, wird durch das Ergebnis des Versuches bestätigt, daß die von ihnen erzeugten (entgegengesetzten) Drehungen weder von dem Metallrohre *U* noch von dem Metallschirme *S* beeinflußt wurden.

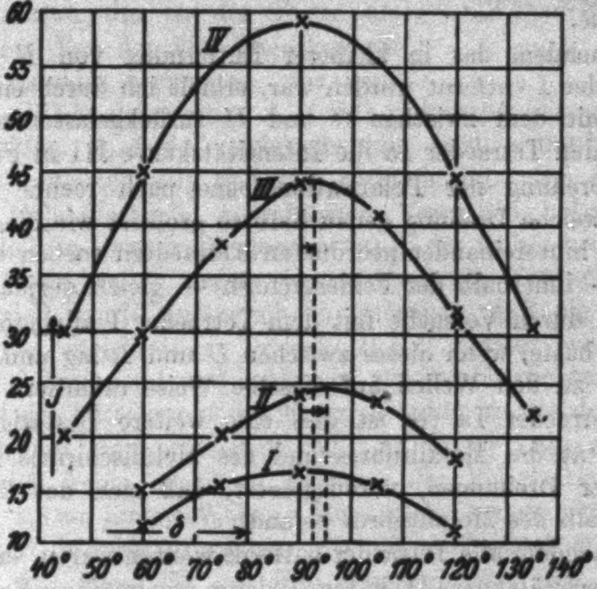


Fig. 7.

Auf den von dem linksdrehenden Tetraeder (II) soeben eingenommenen Platz vor dem Metallrohr (zwischen diesem und $O$) wurde jetzt ein neues rechtsdrehendes Tetraeder (Ia) von genau derselben Größe und Form wie das in der Pappschachtel (zwischen $U$ und $R$) vorkommende Tetraeder I aufgehängt und dabei auf dieselbe Weise wie dieses orientiert. Die 2 × 8,8 cm langen Wellen hatten also jetzt zwei hintereinander geordnete gleiche und gleichorientierte rechtsdrehende Tetraeder zu passieren. Die dabei erhaltene Intensitätskurve II in Fig. 7 zeigt eine ungefähr *doppelt so große Drehung* (*etwa* $5^0$) *wie die mit dem einen dieser beiden Tetraeder vorher erhaltene*.

Nachdem das in kleinerer Entfernung von $R$ gelegene Tetraeder I entfernt worden war, erhielt ich durch einen Versuch mit dem zwischen $O$ und $U$ zurückgelassenen rechtsdrehenden Tetraeder Ia die Intensitätskurve III in Fig. 7, die eine Drehung der Polarisationsebene nach rechts um $2{,}5^0$ zeigt, welche Drehung genau halb so groß ist wie die mit den beiden hintereinander geordneten Tetraedern soeben erhaltene und — innerhalb der Fehlergrenzen — gleich derjenigen ist, die ich durch Versuche mit dem Tetraeder I allein früher erhalten hatte, wenn dieses zwischen $U$ und $R$ lag und im Verhältnis zu den Wellen auf dieselbe Weise orientiert war wie das Tetraeder Ia (es ist dies eine weitere Bestätigung der Passivität des Metallrohres und des Metallschirmes hinsichtlich der Drehungen, vorausgesetzt, daß sich das Tetraeder außerhalb des Metallrohres befand).

Nachdem alle Tetraeder entfernt worden waren, erhielt ich die Intensitätskurve IV in Fig. 7, deren regelmäßiger Verlauf bestätigt, daß keine Unsymmetrie in der Versuchsanordnung bei den hier beschriebenen Versuchen vorhanden war. Daß ihr höchster Punkt nicht so hoch liegt wie derjenige der entsprechenden Kurve I in Fig. 2, erklärt sich dadurch, daß der Standardindikator in den beiden Fällen eine etwas verschiedene Länge hatte (die Empfindlichkeit der Thermoelemente hatte sich wahrscheinlich auch im Verlauf der Untersuchung ein wenig geändert).

14. Wie früher hervorgehoben worden ist, waren die kugelförmigen Resonatoren bei den bisher untersuchten Molekülmodellen so geordnet, daß ihre Mittelpunkte mit je einem Eckpunkte eines *Würfels* zusammenfielen. Da es von Interesse war, auch ein auf andere Weise aufgebautes Molekül-

modell zu untersuchen, wurde ein neues tetraedrisches Modell von der in Fig. 8 angegebenen Form aufgebaut. Vier Kupferkugeln, *A*, *B*, *C* und *D*, von derselben Größe wie die vorher benutzten (Radius = 3,5 cm) wurden dabei so geordnet, daß ihre Mittelpunkte sich an den Ecken eines *Rhomboeders* befanden. Bei dem so erhaltenen rhomboedrisch asymmetrischen Tetraeder (dem Molekülmodell IV) waren die Abstände zwischen den Kugelmittelpunkten die in der Figur angegebenen. Von den vier Dreiecken, die dieses Tetraeder begrenzten, war demnach △ *C D B* gleichseitig, △ *A B D* gleichschenklig und fast rechtwinklig, △ *A B C* gleichschenklig und stumpfwinklig, △ *A D C* ungleichseitig und fast rechtwinklig. Bei den mit diesem Molekülmodelle ausgeführten Versuchen befand sich das Modell (in Baumwolle eingebettet) in der früher benutzten, vom Metallrohre *U* gegen *R* ausgezogenen Pappschachtel. Das Modell wurde anfänglich so orientiert, daß die Wellen zuerst das gleichseitige Dreieck *D B C* trafen, wobei die Linie *B C* horizontal und senkrecht zur Strahlenrichtung war, während der Mittelpunkt der Kugel *A* annähernd in der durch *B C* gelegten Horizontalebene lag. In dieser Lage erzeugte das Modell keine merkbare Drehung der Polarisationsebene der 2 × 8,8 cm langen Wellen. Eine solche konnte auch nicht konstatiert werden, nachdem die Pappschachtel mit dem Modelle 90° bzw. 45° um ihre geometrische Achse gedreht worden war und auch nicht dann, wenn die Wellen das Modell in entgegengesetzter Richtung passierten.

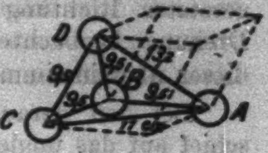


Fig. 8.

Das Modell erhielt dann eine solche Stellung, daß die Wellen zuerst das gleichschenklige Dreieck *A B D* trafen. Die Orientierung des Modelles kann im übrigen in diesem Falle vielleicht am einfachsten dadurch charakterisiert werden, daß die Kugeln *D*, *A* und *B*, welche in dieser Ordnung von den Wellen getroffen wurden, in einer linksgewundenen Spirale um die Mittellinie der Schachtel geordnet waren, während der Mittelpunkt der gegen *R* gekehrten Kugel *C* approximativ in der durch *A B* gelegten zur Strahlenrichtung parallelen Ebene lag. Durch die Versuche mit dem im Verhältnis zur Strahlenrichtung so orientierten Modelle erhielt ich zwei Intensitätskurven, von denen die eine einer horizontalen und die andere einer vertikalen Stellung der soeben erwähnten durch *A B* gelegten Ebene entsprachen. Beide Kurven zeigten übereinstimmend eine Drehung der Polarisationsebene um 5° nach rechts. Wenn das Tetraeder von den Wellen in entgegengesetzter Richtung gegen vorher trafen, wurde auch eine Drehung beobachtet, die innerhalb der Fehlergrenzen mit dieser übereinstimmte.

Bei den darauf folgenden Versuchen fielen die Wellen schief auf das ungleichseitige Dreieck *A C D* ein. Die Kugeln *A*, *C* und *D* waren dabei in einer linksgewundenen Spirale um die Mittellinie der Schachtel geordnet, während der Mittelpunkt der gegen *R* gekehrten Kugel *B* in der durch *A C* parallel zur Strahlenrichtung gelegten Ebene und zugleich auch in der durch die Mittellinie der Schachtel zu der vorigen senkrecht gelegten Ebene lag. Wenn die soeben erwähnte, durch *A C* gelegte Ebene horizontal war, erhielt ich durch Variieren der Stellung von *R* eine Kurve, die eine Drehung der Polarisationsebene um 5° nach rechts zeigte. War dagegen die betreffende Ebene vertikal, so konnte keine merkbare Drehung beobachtet werden. Nachdem die Schachtel mit dem Tetraeder 180° um eine vertikale Achse gedreht worden war, so daß die Wellen das Tetraeder in entgegengesetzter Richtung gegen vorhin passierten, wurden wieder zwei Intensitätskurven aufgenommen, von welchen die eine einer vertikalen und die andere einer horizontalen Stellung der genannten durch *A C* parallel zur Strahlenrichtung gelegten Ebene entsprachen. Die erstere zeigte eine Drehung der Polarisationsebene um 6° nach rechts', die letztere keine merkbare Drehung. Wie bei den entsprechenden mit dem kubisch asymmetrischen Modelle I ausgeführten Versuchen (vgl. Mom. 8), waren also auch jetzt die Drehungen bei entsprechenden Stellungen des Tetraeders für entgegengesetzte Strahlenrichtungen komplementär.

Schließlich wurde das Modell IV so orientiert, daß die Wellen auf das gleichschenklige stumpfwinklige Dreieck *A B C* schief einfielen. Die Kugeln *A*, *B* und *C* waren dabei in einer linksgewundenen Spirale um die Mittellinie der Schachtel geordnet, während der Mittelpunkt der gegen *R* gekehrten Kugel *D* in der durch die Mittellinie der Schachtel und den

Mittelpunkt der Kugel $B$ gelegten Ebene lag (die Mittelpunkte von $D$ und $B$ lagen folglich auf entgegengesetzten Seiten der genannten Mittellinie und annähernd in gleichen Abständen von ihr). Die Versuche ergaben jetzt zwei Intensitätskurven, von welchen die eine einer horizontalen und die andere einer vertikalen Stellung der durch $A\,B$ parallel zur Strahlenrichtung gelegten Ebene entsprachen. Diese Kurven zeigten beide eine Drehung der Polarisationsebene *nach links*. Der Drehungswinkel war nach jener Kurve

$$\frac{2{,}3^\circ + 2{,}5^\circ + 3{,}0^\circ}{3} = 2{,}6^\circ$$

und nach dieser

$$\frac{2{,}5^\circ + 3{,}0^\circ + 3{,}0^\circ}{2} = 2{,}8^\circ$$

und folglich innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der Stellung des Tetraeders zu der Schwingungsebene der einfallenden Wellen. Wenn die Wellen das Tetraeder in entgegengesetzter Richtung gegen vorhin passierten, so konnte eine Drehung der Polarisationsebene nicht sicher festgestellt werden.

Das rhomboedrisch asymmetrische Molekülmodell IV hatte sich also bei den oben genannten verschiedenen Orientierungen in den meisten Fällen als rechtsdrehend erwiesen, indem es nur in einem Falle linksdrehend war und in einigen Fällen kein merkbares Drehungsvermögen hatte. Das betreffende Modell hatte folglich — für Wellen von der Länge 2 × 8,8 cm — einen hauptsächlich rechtsdrehenden Charakter, was bedeutet, daß ein aus einer großen Anzahl solcher im Raume regellos verschieden gerichteter Molekülmodelle bestehendes System für Wellen von der erwähnten Länge rechtsdrehend wäre und demnach einem rechtsdrehenden isotropen Körper (Flüssigkeit von Gas) entsprechen würde. *Wenn man sich vorstellt, daß die Moleküle eines solchen Körpers einen tetraedrischen Bau mit im allgemeinen rhomboedrischer Asymmetrie haben, wobei die in den Ecken des Tetraeders sitzenden Atomgruppen die Rolle von isotropen elektrischen Resonatoren spielen, so muß man sich denken, daß im allgemeinen, je nach der zufälligen Orientierung der einzelnen Moleküle, gewisse Moleküle rechtsdrehend, andere linksdrehend und die übrigen nichtdrehend sind, wobei jedoch die Drehungen in einer Richtung dominieren und den Charakter der resultierenden Drehung bestimmen.*

15. Ein Molekülmodell, das aus vier in den Ecken eines *regulären* Tetraeders liegenden untereinander gleichen Metallkugeln besteht, kann aus Symmetriegründen wenigstens durchschnittlich kein Drehungsvermögen haben. Es ist aber denkbar, daß es jedoch bei verschiedenen Orientierungen Drehungen von verschiedener Größe und von entgegengesetzten Vorzeichen erzeugt, obwohl ihre algebraische Summe = 0 ist. Zur Prüfung, wie es sich hiermit verhält, wurden einige Versuche mit einem Modelle (V) der soeben erwähnten Art ausgeführt (die Abstände zwischen den Mittelpunkten der Kugeln waren alle = 11 cm; der Kugelradius war wieder = 3,5 cm). *Bei verschiedenen Orientierungen des Modelles konnte jedoch keine von ihm erzeugte Drehung der Polarisationsebene der 2 × 8,8 cm langen Wellen nachgewiesen werden.*

16. Bei den bis jetzt beschriebenen Versuchen hatten die Molekülmodelle aus vier *gleich großen* Kupferkugeln vom Durchmesser 7 cm bestanden. Da es von Interesse war, auch ein Modell zu untersuchen, das aus wenigstens teilweise *verschieden großen* Kugeln bestand, wurde jetzt das vorher benutzte Modell IV (Fig. 8) in der Weise verändert, daß die beiden mittleren Kugeln $B$ und $D$ bei ihm durch kleinere Kugeln aus Messing vom Durchmesser 5,6 cm ersetzt wurde, während sämtliche Abstände zwischen den Mittelpunkten der vier dem Modelle gehörigen Kugeln unverändert blieben. Nach der in der Fußnote 1 auf S. 547 erwähnten Formel von J. J. Thomson entsprachen der Eigenschwingung dieser kleineren Kugeln eine halbe Wellenlänge in Luft $^1/_2\,\lambda_0 = 7{,}25 \cdot \frac{5{,}6}{2} = 10{,}2$ cm. Diese Kugeln standen folglich in wesentlich besserer Resonanz mit den 2 × 8,8 cm langen Wellen, die bei den folgenden (wie auch bei den meisten vorigen) Versuchen angewandt wurden, als der Fall war mit den großen Kupferkugeln, deren halbe Eigenwellenlänge gleich etwa 13 cm war (die Verschiedenheit des Materials — Kupfer und Messing — kommt hier kaum in Betracht).

Das neue Modell (VI), das wieder in die früher benutzte Pappschachtel gebracht wurde, erhielt zuerst genau dieselbe Lage und Orientierung, wie das Modell IV bei dem ersten der auf S. 564 erwähnten Versuche gehabt hatte, bei denen die Wellen auf das ungleichseitige Dreieck $ACD$ einfielen. Als Ergebnis der mit dem Modell VI ausgeführten

Versuche erhielt ich eine Kurve, welche eine Drehung der Polarisationsebene um $^1/_3\,(2,5^\circ + 2,5^\circ + 3,5^\circ) = 2,8^\circ$ nach rechts zeigte. In einer zu der vorigen senkrechten Stellung gab das Modell keine merkbare Drehung. Als die Wellen das Modell in entgegengesetzter Richtung gegen vorher passierten, erhielt ich, wenn das Modell sonst auf dieselbe Weise wie in dem zuletzt erwähnten Falle orientiert war, eine Intensitätskurve, die eine Drehung um $^1/_4\,(2 \cdot 2,7^\circ + 4,0^\circ + 4,7^\circ) = 3,5^\circ$ nach rechts zeigte. In einer dazu senkrechten Stellung konnte wieder keine Drehung beobachtet werden. Qualitativ stimmen diese Ergebnisse mit den mit dem Modell IV gemachten Beobachtungen vollständig überein. Bezüglich ihrer Größe sind dagegen die jetzt beobachteten Drehungen nur etwa halb so groß wie die letztgenannten (vgl. S. 564). Daß das Modell VI also wesentlich kleinere Drehungen als das Modell IV erzeugte, obwohl zwei jenem Modelle gehörige Resonatoren in besserer Resonanz mit den Wellen standen als sämtliche Resonatoren des letzterwähnten Modelles, kann — da die entsprechenden Abstände zwischen den Kugelmittelpunkten in beiden Modellen gleich groß waren — nur darauf beruhen, daß die gegenseitige Resonanz zwischen den ein und demselben Modelle gehörigen Resonatoren bei dem Modelle VI wesentlich schlechter war als bei dem Modelle IV. *Dies steht auch im Einklang mit der Oseenschen Theorie, nach der die Drehung wesentlich durch die gegenseitige Wechselwirkung der Resonatoren bedingt ist, und zeigt auch, daß ein asymmetrisch tetraedrisches Molekülmodell von der von Stark angegebenen Art* (vgl. Einleitung, S. 543), *bei dem eine solche Wechselwirkung nicht vorausgesetzt wird, kaum ein merkbares Drehungsvermögen haben kann.*

17. Eine besondere Bedeutung hat Oseen demjenigen Ergebnis seiner Theorie beigelegt, nach dem die Drehung, welche ein aus verschieden großen isotropen Resonatoren bestehendes asymmetrisch-tetraedrisches Molekül hervorruft — wenigstens unter gewissen Umständen — „nur von der geometrischen Asymmetrie der Molekel bedingt wird, so daß ein Umtausch der Resonatoren an sich die Drehung nicht beeinflußt“.[1]) Eine Prüfung dieser Schlußfolgerung konnte jetzt ohne Schwierigkeit dadurch bewerkstelligt werden, daß man in dem Modelle VI die mittleren und kleineren Kugeln (*B* und *D*) ihre

---

[1]) C. W. Oseen, a. a. O. S. 55.

Plätze mit den äußeren und größeren Kugeln ($A$ und $C$) tauschen ließ. Wenn das so erhaltene Modell VII auf dieselbe Weise orientiert war wie das Modell VI bei der Aufnahme der im Mom. 16 erwähnten Kurven, erhielt ich zwei Intensitätskurven, die eine Drehung nach rechts um $^1/_3\,(3{,}5^0 + 3{,}0^0 + 3{,}0^0)$ $= \mathit{3{,}2^0}$ bzw. $^1/_3\,(3{,}5^0 + 2{,}5^0 + 3{,}5^0) = \mathit{3{,}2^0}$ zeigte, welche Werte innerhalb der Fehlergrenzen mit den entsprechenden, von dem Modelle VI erzeugten Drehungen ($2{,}8^0$ bzw. $3{,}5^0$) übereinstimmen (bei Stellungen des Modelles, die zu den letzterwähnten senkrecht waren, konnte wieder keine merkbare Wirkung beobachtet werden). Die soeben erwähnte Schlußfolgerung, daß ein Umtausch der zu ein und demselben Molekülmodelle gehörigen Resonatoren die Drehung nicht merkbar beeinflußt, ist hierdurch experimentell bestätigt worden.

18. Da es in der Stereochemie lange üblich war und auch noch sehr gewöhnlich sein dürfte, sich die verschiedenen Radikale eines asymmetrischen Kohlenstoffmoleküls an den Ecken eines *regulären* Tetraeders angeordnet zu denken, war es von einem gewissen Interesse, ein Modell (VIII) zu untersuchen, das aus *vier verschieden großen*, an den Ecken eines regulären Tetraeders befindlichen Metallkugeln bestand. Es wurde dieses Modell aus einer Kupferkugel vom Radius 3,5 cm und drei Messingkugeln mit den Radien 2,8, 2,5 und 2,2 cm so zusammengesetzt, daß jeder Abstand zwischen zwei Kugelmittelpunkten = 11 cm war (die halben Eigenwellenlängen der Kugeln waren nach der Thomsonschen Formel gleich bzw. 12,7 cm, 10,2 cm, 9,1 cm, 8,0 cm). *Bei verschiedenen Orientierungen des Modelles konnte keine von ihm erzeugte Drehung der Polarisationsebene der 2 × 8,8 cm langen Wellen nachgewiesen werden.* Dies steht auch im Einklang mit dem, was man nach den im vorigen Mom. erwähnten Versuchen in diesem Falle erwarten kann. Falls nämlich das Modell VIII aktiv wäre, so müßte man durch Umtausch seiner Resonatoren, ohne Veränderung der geometrischen Form des durch die Kugelmittelpunkte bestimmten Tetraeders, den Sinn der von dem Modelle bewirkten Drehung umkehren können, was aber im Widerspruch mit dem Ergebnisse steht, daß ein Umtausch der Resonatoren an sich die Drehung nicht beeinflußt (vorausgesetzt, daß dies auch für ein aus vier verschiedenen Resonatoren bestehendes Modell gilt).

## III. Versuche mit spiralförmigen Strukturmodellen.

1. Neun kupferne Hohlkugeln, deren Radius = 3,5 cm war, wurden zuerst in der früher benutzten, mit Baumwolle gefüllten Pappschachtel in einer rechtsgewundenen Spirale so angeordnet, daß die Spiralachse mit der Mittellinie der Schachtel zusammenfiel. Der Radius der Spirale (der Abstand zwischen der Achse und den Mittelpunkten der Kugeln) war etwa 8 cm und die Länge der Achse (der Abstand zwischen den Projektionen der Mittelpunkte der beiden äußersten Kugeln auf der Achse) = 16 cm. Obwohl die Kugeln sehr dicht aufeinander folgten, waren jedoch die benachbarten Kugeln stets durch eine Baumwollschicht voneinander getrennt. Die Schachtel wurde wieder in eine solche Lage gebracht, daß die Wellen, nachdem sie durch das Metallrohr *U* hindurchgegangen waren, die Kugelspirale passierten. Zur Vermeidung einer unsymmetrischen Lage der beiden äußersten Kugeln im Verhältnis zur Schwingungsebene der einfallenden Wellen (der elektrische Vektor war wieder vertikal) wurde die Spirale so orientiert, daß sich die Mittelpunkte dieser Kugeln auf entgegengesetzten Seiten der durch die Mittellinie der Schachtel gelegten Vertikalebene (in der Nähe von ihr) befanden. Als die halbe Eigenwellenlänge des Erregers und des mit ihm isochronen Meßresonators = 8,8 cm war, erhielt ich beim Variieren der Stellung des Empfängers eine Intensitätskurve, die *eine Drehung der Polarisationsebene nach rechts um* $^1/_3\,(6^0 + 5^0 + 5^0) = 5{,}3^0$ *zeigte.* — Nachdem die Kugeln in einer *linksgewundenen* Spirale von denselben Dimensionen wie die der vorigen Spirale angeordnet waren, beobachtete ich eine Drehung der Polarisationsebene *nach links* um $^1/_3\,(7^0 + 6^0 + 5^0) = 6{,}0^0$. Daß der Betrag der Drehung jetzt ein wenig (um 0,7°) größer wie im vorigen Falle war, kann, außer durch die Beobachtungsfehler, dadurch erklärt werden, daß bei dem vorigen Versuche die rechtsgewundene Spirale, wie sich beim Öffnen der Pappschachtel zeigte, eine gewisse Deformierung erlitten hatte, indem bei der Einführung des zur Absperrung der Baumwolle dienenden Pappdeckels die beiden nächstliegenden Kugeln ein wenig nach innen verschoben worden waren, so daß ihre Mittelpunkte fast in ein und derselben, zur Spiralachse senkrechten Ebene lagen. Eine solche Unregelmäßigkeit kam

dagegen nicht vor bei der linksgewundenen Spirale, längs welcher die Kugeln bei dem letzten Versuche geordnet waren.

Bei unveränderter Wellenlänge ($\lambda = 2 \times 8{,}8$ cm) änderte sich die Drehung nicht merkbar, wenn die Achsenlänge der Spirale von 16 cm zu 24 vergrößert wurde. Die im letztgenannten Falle mit der linksgewundenen Kugelspirale erhaltene Intensitätskurve gab nämlich für den Drehungswinkel ($\varphi$) innerhalb der Fehlergrenzen denselben Wert, $^1/_3\,(7{,}5^0 + 6{,}0^0 + 5{,}7^0) = 6{,}4^0$, wie die mit der kürzeren Spirale erhaltene Kurve. Eine Verkleinerung des Radius der Spirale von etwa 8 cm zu etwa 6 cm bewirkte auch keine merkbare Veränderung des Drehungswinkels. Die Drehung der Polarisationsebene, die von einer bestimmten Anzahl spiralförmig angeordneter Resonatoren erzeugt wird, scheint also innerhalb gewisser Grenzen von der Achsenlänge und dem Radius der Spirale unabhängig zu sein (für sehr kleine Radien oder sehr große Achsenlängen kann dies natürlich nicht gelten).

2. Um die Abhängigkeit der Drehung von der Wellenlänge zu untersuchen, wurden Versuche mit Wellen von verschiedener Länge ausgeführt, wobei ein Strukturmodell benutzt wurde, bei dem die neun Kugeln in einer linksgewundenen Spirale von 21 cm Achsenlänge und 8 cm Radius angeordnet waren. Als Ergebnis dieser Versuche erhielt ich die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte der Drehungen, wobei die den größeren Wellenlängen entsprechenden Drehungen nach rechts als positiv und die nach links als negativ bezeichnet worden sind.

| $^1/_2\,\lambda$ | $\varphi$ |
|---|---|
| 18 cm | $+ {}^1/_3\,(4{,}5^0 + 4{,}0^0 + 4{,}3^0) = + 4{,}3^0$ |
| 16 „ | $+ {}^1/_3\,(4{,}0^0 + 3{,}5^0 + 4{,}0^0) = + 3{,}8^0$ |
| 14 „ | $- {}^1/_3\,(2{,}5^0 + 2{,}5^0 + 3{,}0^0) = - 2{,}7^0$ |
| 11,9 „ | $- {}^1/_3\,(6^0 + 6^0 + 6{,}5^0) = - 6{,}2^0$ |
| 8,8 „ | $- {}^1/_3\,(6{,}5^0 + 5^0 + 4^0) = - 5{,}2^0$ |

Weil die Ausschläge des mit dem Meßresonator verbundenen Galvanometers im Falle $^1/_2\,\lambda = 8{,}8$ cm sehr klein waren und die Genauigkeit dieser Messungen folglich verhältnismäßig gering war, scheint es begründet, als Wert von $\varphi$ für $^1/_2\,\lambda = 8{,}8$ cm das Mittel der jetzt und bei den früheren entsprechenden Versuchen erhaltenen Werte zu betrachten, also

$$\varphi = -\,{}^1/_3\,(5{,}2^\circ + 6{,}0^\circ + 6{,}4^\circ) = -\,5{,}9^\circ.$$

Die Beziehung zwischen $\varphi$ und ${}^1/_2\,\lambda$ wird durch die Kurve in Fig. 9 graphisch dargestellt. Man findet, daß sie einen ähnlichen Verlauf hat wie die entsprechende durch Versuche mit einem asymmetrisch-tetraedrischen Molekülmodell früher erhaltene Kurve in Fig. 5, obwohl sie die Abszissenachse in einem Punkte (${}^1/_2\,\lambda = 14{,}6$ cm) schneidet, der etwas mehr nach rechts liegt, als der entsprechende Punkt der letztgenannten Kurve (${}^1/_2\lambda = 13{,}2$ cm). Diese Verschiedenheit ist wahrscheinlich dadurch bedingt, daß die kugelförmigen Resonatoren, die in beiden Fällen gleich groß waren, bei dem spiralförmigen Strukturmodelle wesentlich dichter angehäuft waren (die benachbarten Kugeln lagen viel näher aneinander) als bei dem tetraedrischen Molekülmodelle, infolgedessen die Eigenperiode der Resonatoren in jenem Falle etwas größer war (vielleicht trug auch die umgebende Baumwolle, die bei den Versuchen mit der Kugelspirale dichter zusammengepackt war als bei den mit den tetraedrischen Modellen, zu einer Vergrößerung der Kapazität bzw. der Eigenperiode der Kugeln bei). Unter der Annahme, daß die Eigenwellenlänge der spiralförmig angeordneten Kugeln = 14,6 cm war, ergibt sich aus Fig. 9, daß *das betreffende linksgewundene Strukturmodell die Polarisationsebene der Wellen nach links oder nach rechts drehte, je nachdem die Länge der Wellen kleiner oder größer als die Eigenwellenlänge der Resonatoren war. Auf jeder Seite der letztgenannten Wellenlänge hatte die Drehung einen Extremwert, wobei derjenige auf der Seite der kürzeren Wellenlängen der größere war.*

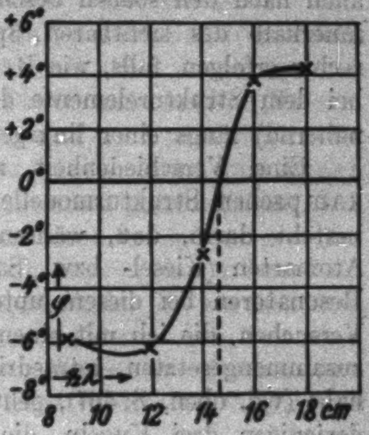


Fig. 9.

Die hier festgestellte Abhängigkeit der Drehungsrichtung von der Spiralform steht ganz im Einklang mit dem, was man nach dem Bragg-Beckenkampschen Strukturmodelle (vgl. Einleitung) für rechts- bzw. linksdrehenden Quarz erwarten kann. Diejenigen Eigenschwingungen der Quarzatome (die der optisch-aktiven Elektronen), welche das optische Drehungsvermögen dieser Substanz bedingen, gehören nämlich zu dem ultravioletten Teil des Spektrums[1]) und haben also eine kleinere Wellenlänge als das gewöhnliche Licht. Folglich muß auch nach den soeben beschriebenen Versuchen die Drehung innerhalb des sichtbaren Spektrums in der Richtung nach rechts erfolgen, falls, wie Beckenkamp annimmt, die Atome bei dem Strukturelemente des rechtsdrehenden Quarzes (annähernd) längs einer linksgewundenen Spirale geordnet sind.

Eine Verschiedenheit zwischen dem Bragg-Beckenkampschen Strukturmodelle und dem von mir untersuchten besteht darin, daß, während bei jenem zwei verschiedene Atomarten (Kiesel- bzw. Sauerstoffatome) vorkommen, alle Resonatoren bei diesem untereinander gleich sind. Aus den Versuchen, die ich mit einem aus verschieden großen Kugeln zusammengesetzten tetraedrischen Molekülmodell ausgeführt habe (vgl. oben, S. 567), geht jedoch hervor, daß ein Ersetzen derjenigen drei Kugeln, die den Kieselatomen entsprachen, mit Kugeln von einer anderen Größe wahrscheinlich nur eine gewisse Verkleinerung der beobachteten Drehungen zur Folge gehabt hätte (wahrscheinlich auch eine Veränderung der Gestalt derjenigen Kurve, welche die Drehung als Funktion der Wellenlänge darstellt).

3. Während bei den Versuchen mit den tetraedrischen Molekülmodellen die Wellen auch nach dem Passieren eines solchen Modelles nicht merkbar von dem geradlinigen Polarisationszustand abwichen, zeigte es sich bei den Versuchen mit dem zuletzt untersuchten spiralförmigen Modelle, daß die Wellen nach Passieren desselben *schwach elliptisch polarisiert* waren. Am deutlichsten trat dies hervor bei Versuchen mit Wellen von der Länge 2 × 14 cm, also in der unmittelbaren Nähe der Eigenfrequenz der Kugelspirale. Wenn die Stellung des Empfängers zu derjenigen senkrecht war, die der maximalen Intensität entsprach, so war in dem genannten Falle die mit dem Meßresonator gemessene Strahlungsintensität etwa $^1/_{10}$ von der maximalen Intensität, welches bedeutet, daß

---

1) Vgl. R. W. Wood, Physical Optics S. 493. 1914.

das Verhältnis der kleineren Ellipsenachse zu der größeren $= 1 : \sqrt{10} =$ etwa $1 : 3$ war. Daß sich eine merkbare Elliptizität hier geltend machte, ist erklärlich mit Bezug auf das relativ große Absorptionsvermögen der Kugelspirale, welches nach Versuchen, die ich mit Kugelgittern früher ausgeführt habe, für diejenigen Wellen am größten war, deren Länge ein wenig kleiner als die Eigenwellenlänge der Kugeln war (also hier gerade für Wellen von etwa 2 × 14 cm Länge).

4. Nach dem Bragg-Beckenkampschen Strukturmodelle des Quarzes würden die Kieselatome allein keine optische Drehung hervorbringen können. Damit ein einzelnes Molekül eine Drehung zu erzeugen vermöge, sind auch nach den in der Einleitung erwähnten Theorien von Oseen, Born und Stark mindestens vier im Raume asymmetrisch geordnete, zu dem Molekül gehörige Valenzelektronen dazu nötig (es ist dies besonders von Stark ausdrücklich hervorgehoben worden). Bei einem Versuche mit einer Kugelspirale, die nur aus denjenigen drei Kugeln bestand, welche bei den obigen Versuchen den Kieselatomen des Strukturelementes des Quarzes entsprachen, konnte ich in der Tat keine merkbare Drehung der elektrischen Wellen beobachten.

Physik. Institut der schwedischen Universität (Akademie)
zu Åbo (Finland), im Januar 1924.

(Eingegangen 19. Februar 1924.)

# 4. *Die Intensitätsverteilung der Komponenten von $H_\alpha$;*

## *von E. Gehrcke und E. Lau.*

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Die Intensitätsverteilung einer einzelnen Spektrallinie ist durch die Gaussche Fehlerkurve bestimmt, wenn man mit Rayleigh[1]) annimmt, daß lediglich die durch das Dopplersche Prinzip gegebenen Einflüsse für die Wellenlängen maßgebend sind; andere Einflüsse, wie die Änderung der Schwingungsphase durch Zusammenstöße der Moleküle, bedingen nach Michelson[2]) eine andere Funktion für die Intensitätsverteilung als die Gaussche, doch bleibt ihr Verlauf von sehr ähnlicher Art. P. P. Koch[3]) hat die Intensitätsverteilung der roten Cadmiumlinie 6439 Å.-E. experimentell untersucht und hier innerhalb der Meßgenauigkeit die Gaussche Fehlerkurve gefunden. Am Wasserstoff, welcher bei gegebener Temperatur die breitesten Linien besitzt und daher die Intensitätsverteilung besonders gut untersuchen läßt, sind früher nur die sehr breiten Verteilungen der bewegten Intensität von Kanalstrahlen untersucht worden,[4]) und ferner von Gehrcke und Lau[5]) die Linien in der positiven Säule unter möglichst störungsfreien Verhältnissen des leuchtenden Wasserstoffs. Hier liegt eine gewisse Schwierigkeit darin, daß die Wasserstofflinien der Balmerschen Serie enge Doppellinien sind und die Intensitätsverteilungen der Einzellinien einander überlagern. Die geringsten Überlagerungen erhält man bei tiefer Temperatur, und wir möchten im folgenden einige Angaben über die

---

[1]) Rayleigh, Phil. Mag. 27. S. 298. 1889.

[2]) A. A. Michelson, Astrophys. Journ. 2. S 251. 1895.

[3]) P. P. Koch, Ann. d. Phys. 42 S. 25 u. 26. 1913.

[4]) Literatur vgl. bei W. Wien, Kanalstrahlen (Handbuch d. Radiologie) S. 231ff. 1924.

[5]) E. Gehrcke u. E. Lau, Ann. d. Phys. 65. S. 564. 1921; 67. S. 388. 1922.

Intensitätsverteilung von $H_\alpha$ machen, die sich aus unseren Versuchen mit einer Entladungsröhre, welche durch flüssige Luft abgekühlt war, entnehmen lassen.

In Fig. 1 sind die Ergebnisse unserer Versuche übersichtlich dargestellt. Es bedeutet die punktierte Kurve je eine Gaussche Fehlerkurve

$$J = 2^{-\frac{(\delta\lambda)^2}{10}},$$

wo die Ordinate $J$ die Intensität, die Abszisse $\delta\lambda$ die Abweichung der Wellenlänge von der Mitte, gemessen in Hundertstel Ångström-Einheiten bedeutet. Die Halbweite dieser Kurven beträgt 0,031 Å.-E., entsprechend einer Temperatur des leuchtenden Wasserstoffs von $-97^\circ$ C. Die ausgezogenen Linien, welche in ihren oberen Teilen nicht von den theoretischen, punktierten Kurven zu trennen sind, stellen die von uns an den beiden Komponenten von $H_\alpha$ gefundene, experimentelle Intensitätsverteilung dar, wie sie mit Interferenzspektroskop von Lummer und Gehrcke früher in Fig. 5 der Taf. I unserer Abhandlung a. a. O. von uns veröffentlicht worden ist (links die kürzere, rechts die längere Welle). Man sieht, daß die Spitzen und mehr als die Hälften der theoretischen Kurven mit den experimentellen Kurven zusammenfallen, doch sind die Füße der beiden Kurven etwas voneinander verschieden; hier zeigt die experimentelle Kurve eine etwas stärkere Erhebung als die theoretische Kurve. Dieser Befund erklärt sich durch die Versuchsanordnung: das Intensitätsminimum zwischen zwei aufeinander folgenden Ordnungen der Interferenzen ist nämlich, wie bekannt, nicht vollständig; besonders in der Nähe des Hauptmaximums jeder einzelnen Wellenlänge sind die sekundären Maxima keineswegs verschwindend, sondern von

Intensitätsverteilung von $H_\alpha$
Fig. 1.

der Größenordnung, welche die Abweichung der theoretischen von der experimentellen Kurve tatsächlich zeigt. So wird man schließen dürfen, daß die Komponenten der Wasserstofflinie $H_\alpha$ eine Intensitätsverteilung besitzen, die innerhalb der erreichten Beobachtungsgenauigkeit mit der Gaussschen Fehlerkurve übereinstimmt; dieses Ergebnis ist mit der Ansicht verträglich, daß bei der von uns angewandten Erzeugungsweise von $H_\alpha$ die Intensitätsverteilung jeder Komponente durch den Dopplereffekt der leuchtenden Teilchen bestimmt wird.

(Eingegangen 1. Mai 1924.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

# Inhalt.

Seite

1. **Werner Heisenberg.** Über Stabilität und Turbulenz von Flüssigkeitsströmen . . . . . . . . . . . . . . . . . 577
2. **George Jaffé.** Über die Ungültigkeit des Gleichverteilungssatzes bei Oszillatoren und Rotatoren . . . . . . . . . . 628
3. **B. Walter.** Beugungsfransen an Spaltaufnahmen mit Röntgenstrahlen. Dem Andenken C. H. **Winds** gewidmet. (Hierzu Tafel I u. II.) . . . . . . . . . . . . . . . . . . 661

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: München, Leopoldstraße 91.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1924. № 15.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 74.

---

## 1. *Über Stabilität und Turbulenz von Flüssigkeitsströmen;*

### *von Werner Heisenberg.*

### Einleitung.

Das Turbulenzproblem, das ganz allgemein den Gegenstand der folgenden Untersuchungen bilden soll, ist im Laufe der Zeit in so vielen Arbeiten von so vielen verschiedenen Gesichtspunkten aus behandelt worden, daß es nicht unsere Absicht sein kann, einleitend über die bisherigen Resultate eine Übersicht zu geben. Wir verweisen zu diesem Zweck auf eine Arbeit von Noether[1]) über den heutigen Stand des Turbulenzproblems, in welcher auch die meisten Literaturangaben zu finden sind.

Für unseren Zweck genügt es, den gegenwärtigen Stand des Turbulenzproblems in ganz groben Umrissen zu skizzieren: die bisherigen Untersuchungen zerfallen in zwei Teile: die einen von ihnen befassen sich mit der Stabilitätsuntersuchung irgendwelcher laminaren Bewegung, die anderen mit der turbulenten Bewegung selbst.

Die ersteren führten anfangs zu dem negativen Resultat, daß alle untersuchten Laminarbewegungen stabil seien. v. Mises[2]) und Hopf[3]) bewiesen auf Grund eines Ansatzes von Sommerfeld[4]) die Stabilität des der Couetteschen Anordnung entsprechenden linearen Geschwindigkeitsprofils, Blumenthal[5]) gelangte bei einem von Noether zur Diskussion gestellten Profile 3. Grades zu demselben Ergebnis. Dagegen gelang es später Noether[6]), ein labiles Profil anzugeben — allerdings ein Profil, das schon im Falle der reibungslosen Flüssigkeit labil ist und auch in Wirklichkeit nie als stationärer Bewegungszustand realisierbar ist. In neuerer Zeit aber hat Prandtl[1]) gezeigt, daß es in der Tat Profile gibt, die erst bei Berücksichtigung der Reibung labilen Charakter besitzen.

---

[1]) F. Noether, Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. 1. S. 125, 1921.

[2]) R. v. Mises, Beitrag z. Oszillationsprobl.: Heinr. Weber-Festschrift. 1912. S. 252.

[3]) L. Hopf, Ann. d. Phys. 44. S. 1. 1914.

[4]) A. Sommerfeld, Atti d. IV. congr. int. dei Mathem. Rom 1909.

[5]) O. Blumenthal, Sitzungsber. d. bayr. Akad. d. Wiss. S. 563. 1913.

[6]) F. Noether, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen 1917.

Die andere Gruppe von Arbeiten, die in jüngster Zeit durch die Rechnungen[2]) von v. Karman, Latzko u. a. große Erfolge erzielt hat, untersucht die turbulente Bewegung selbst und geht dabei auf halbempirischem Wege mit Benutzung der Ähnlichkeitsgesetze vor. Theoretisch fußt sie fast durchweg auf dem Boden der Prandtlschen Grenzschichttheorie. Das für uns wichtigste Resultat dieser Arbeiten ist das aus dem empirischen Blasiusschen Widerstandsgesetz (die Zitate bei Schiller[5])) folgende sogenannte $y^{1/7}$-Gesetz der turbulenten Geschwindigkeitsverteilung.

Ein Hauptziel der erstgenannten Arbeiten, der Stabilitätsuntersuchungen, bildete stets die Ermittelung der kritischen Reynoldsschen Zahl. Eine befriedigende Berechnung dieser Zahl ist bisher nicht gelungen und es muß auch als fraglich betrachtet werden, ob eine solche durch Stabilitätsuntersuchungen geleistet werden kann. Die Versuche von Ekman[3]), Ruckes[4]) und Schiller[5]) zusammen mit dem negativen Ergebnis Hopfs beim linearen Geschwindigkeitsprofil legen vielmehr den Gedanken nahe, daß die kritische Reynoldssche Zahl nicht den Punkt angibt, an dem die Laminarbewegung anfängt labil zu werden, sondern den, an dem zum erstenmal die turbulente Bewegung als stationärer Zustand möglich ist. Vom Standpunkt der Theorie aus müssen wir also darauf gefaßt sein, unter Umständen zwei kritische Reynoldssche Zahlen zu finden, die eine entsprechend dem Beginn der Turbulenz, die andere entsprechend dem Niederbrechen der Laminarbewegung.

---

[1]) L. Prandtl, Physik. Zeitschr. 23. S. 19. 1922 und O. Tietjens, Dissert. Göttingen 1922.

[2]) Vgl. bes. Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. 1. S. 233f. 1921.

[3]) V. Ekman, Turbulent motions of Liquids. Arch. f. Mat. och fysik 6. S. 12. 1919.

[4]) W. Ruckes, Dissert. Würzburg 1907. Vgl. auch den Vortrag von W. Wien, Über turbul. Bewegungen. Phys. Zeitschr. 8. 1904 und Verh. d. deutsch. phys. Gesellsch. 9. 1907.

[5]) L. Schiller, Rauhigkeit und kritische Zahl. Physik. Zeitschr. 8. S. 412. 1920.

Auch die vorliegende Untersuchung soll in die zwei verschiedenen Teile, die Behandlung des Stabilitätsproblems einerseits, die der turbulenten Bewegung andererseits zerfallen.

Das Ziel des ersten Teiles soll sein, alle bisherigen Untersuchungen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zusammenzufassen, d. h. möglichst allgemein die Bedingungen dafür aufzustellen, wann ein Profil labilen oder stabilen Charakter trägt und die Methoden anzugeben zur Lösung der Stabilitätsgleichung für jedes beliebige Geschwindigkeitsprofil und zur Berechnung der für labile Profile sich ergebenden kritischen Reynoldsschen Zahl. Dieses Ziel kann natürlich nur durch Anwendung von Näherungsverfahren unvollkommen erreicht werden. Dennoch hoffen wir, die qualitativ wesentlichen Gesichtspunkte durch solche Rechnungen klarstellen zu können. Die Untersuchung irgend eines beliebigen Profils scheint zwar zunächst physikalisch sinnlos zu sein, da nur bestimmte Profile in Wirklichkeit vorkommen. Indem wir aber irgendein Profil als endliche Störung eines anderen auffassen können, wie dies z. B. Noether a. a. O. getan hat, wir andererseits später die Untersuchungen auf das zunächst unbekannte Grundprofil der turbulenten Bewegung ausdehnen müssen, so scheint die Untersuchung eines beliebigen Profils doch von großer Wichtigkeit.

Als Anwendung der Methoden soll das Parabelprofil durchgerechnet werden.

Im zweiten Teile wollen wir versuchen, unter gewissen stark idealisierenden Voraussetzungen Differentialgleichungen für die turbulenten Bewegungen abzuleiten und aus diesen qualitative Aufschlüsse zu erhalten über einige Eigenschaften der turbulenten Geschwindigkeitsverteilung.

## I. Teil: **Die Stabilitätsgleichung.**

### § 1. Festlegung des mathematischen Problems.

Die wesentlichste Beschränkung, die wir unseren Rechnungen auferlegen, besteht in der ausschließlichen Betrachtung von ebenen Laminarbewegungen und nur ebenen Störungen derselben. Unter Zugrundelegung eines rechtwinkligen Koordinatensystems $X$, $Y$, $Z$ nehmen wir also an, daß die Geschwindigkeit in der $Z$-Richtung Null und alle übrigen Größen von $z$ unabhängig seien. Weiter aber werden wir auch nur die Stabilität solcher Laminarbewegungen prüfen, die zwischen zwei geraden, parallelen Wänden verlaufen. Dabei nehmen wir an, daß die Wände der $X$-Achse parallel laufen, daß also auch die zu untersuchende Laminarbewegung eine Geschwindigkeitskomponente nur in der $X$-Richtung besitzt. Diese Geschwindigkeit $w$ in der $X$-Richtung wird in irgendeiner Weise von $y$ abhängen; über die Funktion $w = w(y)$ behalten wir uns vor, später einige Annahmen über Stetigkeit, Symmetrie usw. zu machen; sonst soll diese Funktion jedoch zunächst ganz willkürlich sein.

Würden wir $w = a\,y$ setzen, so würden unsere Ansätze gerade mit den von Hopf beim Couetteschen Fall untersuchten identisch. Auf die Frage, ob sich die untersuchten Profile $w = w\,(y)$ als stationäre Bewegungen realisieren lassen, gehen wir zunächst nicht ein (vgl. u. S. 581).

Bevor wir die (bereits von Sommerfeld a. a. O. aufgestellte) Stabilitätsgleichung noch einmal in Kürze aus den Stokesschen Differentialgleichungen herleiten, führen wir in bekannter Weise dimensionslose Variable ein. Sei $h$ eine charakteristische Länge (etwa der Abstand beider Wände), $U$ eine charakteristische Geschwindigkeit des Profils, $\mu$ die Zähigkeit, $\varrho$ die Dichte, $\frac{U \cdot h \cdot \varrho}{\mu} = R$ die Reynoldssche Zahl, so führen wir statt $x$, $y$, $u$, $v$, $t$, $p$ (unter $u$, $v$ werde die Geschwindigkeit in der $x$- bzw. $y$-Richtung verstanden, $t$ sei die Zeit, $p$ der Druck) neue Varibale $x_0$, $y_0$, $u_0$, $v_0$, $t_0$, $p_0$ ein vermöge der Relationen

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} & x_0 = \frac{x}{h}; \quad y_0 = \frac{y}{h}; \quad u_0 = \frac{u}{U}; \quad v_0 = \frac{v}{U}; \quad t_0 = t \cdot \frac{U}{h}; \\ & \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad p_0 = p \cdot \frac{h}{\mu\, U}. \end{aligned}\right.$$

Lassen wir nachträglich den Index 0 weg, so lauten die Stokesschen Gleichungen:

$$(2)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} &= \frac{1}{R}\left(-\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right), \\ \frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} &= \frac{1}{R}\left(-\frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2}\right). \end{aligned}\right.$$

Weil wir Inkompressibilität voraussetzen, schreiben wir

$$(3)\qquad u = \frac{\partial \psi}{\partial y}, \qquad v = -\frac{\partial \psi}{\partial x}.$$

Durch Elimination von $p$ erhalten wir bekanntlich:

$$\frac{\partial}{\partial t}\Delta\psi + \frac{\partial\psi}{\partial y}\,\frac{\partial}{\partial x}\Delta\psi - \frac{\partial\psi}{\partial x}\,\frac{\partial}{\partial y}\Delta\psi = \frac{1}{R}\Delta\Delta\psi. \tag{4}$$

Unter $\Delta$ ist hier das Differentiationssymbol

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$$

verstanden.

In Gleichung (4) ist noch nichts über unser spezielles Problem, die Stabilitätsuntersuchung einer gewissen Laminarströmung, enthalten. Dementsprechend wird Gleichung (4) auch die Grundlage für die Rechnungen des Teils II bilden. Um speziell zur Stabilitätsuntersuchung überzugehen, teilen wir die Bewegung und damit auch das Vektorpotential $\psi$ in eine Grundströmung und darüber überlagerte kleine Schwingungen. Wir machen also den Ansatz:

$$\psi = \Phi(y) + \varphi(y)\,e^{i(\beta t - \alpha x)}, \tag{5}$$

$$\frac{\partial\Phi}{\partial y} = w(y) = w. \tag{6}$$

Gehen wir mit diesem Ansatz in (4) ein, lassen dabei alle Glieder weg, die $\varphi$ nicht enthalten (da wir die Gleichung (4) für $\varphi = 0$ als erfüllt ansehen), lassen ferner alle in $\varphi$ quadratischen Glieder weg (da wir $\varphi$ als klein voraussetzen), so lautet die entsprechende Differentialgleichung für $\varphi$:

$$(\varphi'' - \alpha^2\varphi)\left(w - \frac{\beta}{\alpha}\right) - \varphi w'' = \frac{i}{\alpha R}(\varphi'''' - 2\alpha^2\varphi'' + \alpha^4\varphi). \tag{7}$$

Daß wir Gleichung (4) für $\varphi = 0$ als erfüllt ansehen, bedeutet physikalisch, daß wir nur solche Grundströmungen $w$ betrachten, die entweder vermöge äußerer Kräfte wirklich stationär sind, oder deren zeitliche Veränderung langsam gegen die der kleinen Schwingungen erfolgt.

Gleichung (7) ist in dieser Allgemeinheit schon von Noether a. a. O. abgeleitet. Sie ist eine gewöhnliche Differentialgleichung für $\varphi$ von der vierten Ordnung. Dem entspricht es, daß die Funktion $\varphi$ vier Grenzbedingungen erfüllen muß; es müssen $u$ und $v$, daher auch $\varphi$ und $\varphi'$ an den beiden Wänden verschwinden. Setzen wir $\beta/\alpha = c$, so daß $c$ im wesentlichen die Wellengeschwindigkeit bedeutet, so läßt sich das mathematische Problem folgendermaßen formulieren:

Es sind die Lösungen der Gleichung

$$(7\text{a})\quad (\varphi'' - \alpha^2\varphi)(w - c) - \varphi w'' = \frac{i}{\alpha R}(\varphi'''' - 2\alpha^2\varphi'' + \alpha^4\varphi)$$

mit der Nebenbedingung, daß an den begrenzenden Wänden (etwa $y = 1$ und $y = -1$) $\varphi = 0$ und $\varphi' = 0$ sein soll, zu untersuchen. Zu jedem Wert von $\alpha$ und $R$ soll der zugehörige Wert von $c$ und $\beta$ berechnet werden; $\alpha$ sei der Einfachheit halber stets positiv. Je nachdem der imaginäre Teil von $\beta$ positiv, Null oder negativ ist, haben wir es mit einer stabilen, ungedämpften oder labilen Schwingung zu tun. Es sind die Bedingungen für das Profil $w$ aufzusuchen, unter denen Gleichung (7a) nur stabile, bzw. unter denen sie auch labile Schwingungen zuläßt.

Bevor wir zu den Lösungsmethoden übergehen, sei noch auf eine besondere Eigenschaft der Gleichung (7a) hingewiesen. Im Limes der reibungslosen Flüssigkeit $R = \infty$ verwandelt sich Gleichung (7a) in eine Differentialgleichung 2. Grades für $\varphi$.

$$(8)\qquad (\varphi'' - \alpha^2\varphi)(w - c) - \varphi w'' = 0.$$

Dem entspricht es, daß für $R = \infty$ nur noch zwei Grenzbedingungen zu befriedigen sind, welche besagen, daß die Normalkomponente der Geschwindigkeit, also $v$ oder $\varphi$ an beiden Wänden verschwinden soll, nicht mehr aber $\varphi'$.

Die Bedingungen für die Lösbarkeit von Gleichung (8) sind schon von Rayleigh[1]) ausführlich untersucht worden. Man kann, um eine einfache Bezeichnung einzuführen, „schwingungsfähige" und „nichtschwingungsfähige" Grundströmungen unterscheiden, je nachdem Gleichung (8) eine Lösung mit reellem $c$ besitzt, die den Grenzbedingungen genügt, oder nicht.[2]) Gibt es Lösungen mit komplexem $c$, so wird, wie sich später zeigen wird, auch bei Berücksichtigung der Reibung die Stabilitätsfrage für diese Schwingungen schon durch (8) entschieden, die Schwingungen sind dann immer *labil*.

Man wird aber darüber hinausgehend zu der Vermutung geführt, daß das Profil $w$ dann und nur dann unter Einfluß der Reibung labile oder ungedämpfte Schwingungen zulassen wird, wenn es zu den schwingungsfähigen Grundströmungen gehört.

---

[1]) Lord Rayleigh, Papers I. S. 361; III. S. 575, 594; IV. S. 203.

[2]) Hierbei genügt es aber *keineswegs*, das Profil durch Tangentenpolygone anzunähern, das Resultat hinsichtlich der möglichen Schwingungen würde dadurch völlig gefälscht.

Diese Vermutung liegt um so näher, als sie sich an allen bisher untersuchten Profilen bestätigt hat.[1] Trotzdem wird sie keineswegs dadurch begründet, daß Gleichung (8) im Limes $R = \infty$ aus Gleichung (7a) hervorgeht, denn es ist z. B. in den Arbeiten von Oseen[2]) bewiesen, daß der Grenzübergang $R = \infty$ in den Differentialgleichungen schon mehrfach zu falschen Resultaten, besonders hinsichtlich der Grenzbedingungen der reibungslosen Flüssigkeit, geführt hat und daß man daher den Grenzübergang nur an den Integralen der Gleichung (7a) vornehmen darf. Außerdem ist es von vorneherein keineswegs zu entscheiden, ob die Reibung die ungedämpften Schwingungen von (8) im Sinne einer Dämpfung oder einer Anfachung abändert.

Wir werden im folgenden versuchen, unsere oben ausgesprochene Vermutung zu beweisen, indem wir zeigen, daß die *schwingungsfähigen* Systeme oberhalb eines bestimmten Wertes der Reynoldsschen Zahl im allgemeinen *labilen* Charakter, alle *nichtschwingungsfähigen* dagegen *stabilen* Charakter besitzen.

Durch diesen Satz wird das Problem der Stabilität eines Profils ganz wesentlich vereinfacht; denn für sehr kleine Werte von $\alpha$ lassen sich bekanntlich die Lösungen von (8) direkt hinschreiben.

## § 2. Die Lösungsmethoden und das allgemeine Verhalten der Integrale von (7a).

Die wichtigste Eigenschaft der Gleichung (7a), die eine näherungsweise Darstellung ihrer Lösungen erlaubt, besteht darin, daß $R$ als sehr groß betrachtet werden kann. Es wird sich nämlich zeigen, daß, falls eine Labilitätsgrenze existiert, diese im allgemeinen bei sehr hohen Werten von $R$ liegt. Da es andererseits physikalisch ganz unwahrscheinlich ist, daß bei kleinen Werten von $R$ noch einmal Labilität des betreffenden Profils eintreten kann, so reicht es für unsere Zwecke zunächst aus, $R$ als sehr groß anzusehen.

---

1) Vgl. auch L. Prandtl, Phys. Zeitschr. a. a. O.

2) Vgl. z. B. C. W. Oseen, Beiträge z. Hydr. Ann. d. Phys. **46.** S. 231 u. 623. 1915.

Diese Annahme macht es möglich, die Lösungen von (7a) anzunähern durch Entwicklung nach negativen Potenzen von $R$ bzw., wie sich zeigen wird, von $\sqrt{\alpha R}$. Ferner werden wir $\alpha$ als klein annehmen und die Lösungen gegebenen Falles nach positiven Potenzen von $\alpha^2$ entwickeln.

Die beiden Entwicklungsmethoden nach $(\alpha R)^{-1/2}$ einerseits, nach $\alpha^2$ andererseits, scheinen sich insofern zu widersprechen, als im ersten Falle $\alpha R$ als groß, im zweiten $\alpha^2$ als klein angenommen wird. Der Widerspruch wird jedoch dadurch behoben, daß $R$ im allgemeinen als außerordentlich groß betrachtet werden kann, so daß z. B. für $R = 2000$, $\alpha = 1/_{10}$; $\alpha R = 200$, $\alpha^2 = 1/_{100}$ wird, was für eine gute Konvergenz beider Entwicklungen völlig hinreicht. Die Konvergenzeigenschaften dieser Näherungsmethoden sind aber noch genauer zu betrachten. Die Untersuchung lehrt, daß die Reihen nach $(\alpha R)^{-1/2}$ im allgemeinen divergieren, daß sie aber den bekannten Charakter der semikonvergenten Reihen tragen, d. h. daß die Glieder zuerst abnehmen, dann wieder wachsen und daß man die bestmögliche Annäherung erhält, wenn man die Reihe beim kleinsten Glied abbricht. Unser Näherungsverfahren hat also ähnliche Konvergenzeigenschaften, wie z. B. die in der Astronomie verwendeten Reihen der Störungstheorie, deren Verhalten Poincaré, Meth. nouv. d. l. mec. cel. II ausführlich schildert.

Eine erhebliche Schwierigkeit für die Verwendung der semikonvergenten Entwicklungen liegt aber darin, daß sie in der Umgebung eines bestimmten Punktes ihre Gültigkeit verlieren, so daß es nicht ohne weiteres entschieden werden kann, in welcher Weise die Näherungslösungen auf beiden Seiten des Punktes aneinandergefügt werden müssen, um ein *bestimmtes* Integral der Gleichung (7a) *beiderseits* anzunähern. Wir werden hierauf in § 3 ausführlich eingehen.

Die Entwicklung nach positiven Potenzen von $\alpha^2$ scheint im allgemeinen wirklich zu konvergieren. Für spezielle Profile läßt sich diese streng beweisen (z. B. für das lineare Profil); eine Untersuchung über die Frage, unter welchen Bedingungen für das Profil $w$ diese Konvergenz wirklich stattfindet, haben wir jedoch nicht ausgeführt.

Wir beginnen mit der Ableitung der Näherungslösungen der Gleichung (7a):

$$(7\text{a})\quad (\varphi'' - \alpha^2 \varphi)(w - c) - w'' \varphi = \frac{i}{\alpha R}(\varphi'''' - 2\alpha^2 \varphi'' + \alpha^4 \varphi).$$

Zu diesem Zwecke setzen wir zunächst

$$(9)\qquad \varphi = e^{\int g\,dy}, \quad g = \sqrt{\alpha R}\, g_0 + g_1 + \frac{1}{\sqrt{\alpha R}}\, g_2 + \cdots$$

Die Entwicklung wollen wir auf die beiden höchsten Glieder in $\sqrt{\alpha R}$ beschränken. Es folgt:

$$\alpha R g_0^2 (w - c) + \sqrt{\alpha R}(g_0' + 2 g_0 g_1)\cdot(w - c) = i \alpha R g_0^4 \\ + i \sqrt{\alpha R}(4 g_0^3 g_1 + 6 g_0^2 g_0').$$

Hierbei ist vorausgesetzt, daß $\alpha^2$ und $w''$ von der Größenordnung 1 oder jedenfalls $< \sqrt{\alpha R}$ seien. Es ergibt sich jetzt durch einfache Rechnung:

$$(10)\quad g_0 = \sqrt{-i(w - c)}, \quad g_1 = -\frac{5}{2}\frac{g_0'}{g_0}, \quad \int g_1\,dy = -\frac{5}{2}\lg g_0.$$

Wir erhalten also zwei partikuläre Integrale der Gleichung (7a):

$$(11)\qquad \varphi_{1,2} = (w - c)^{-5/4} e^{\pm \int_{y_0}^{y} \sqrt{-i\alpha R(w - c)}}.$$

Der Punkt $y_0$ soll dadurch festgelegt werden, daß für $y = y_0$ $w = c$ sei. $y_0$ kann also unter Umständen auch komplex sein. Das Vorzeichen der Wurzel soll so gewählt werden, daß für $w - c = -a e^{i\omega}$, $\; -i\alpha R(w - c) = \alpha R \cdot a e^{i\left(\omega + \frac{\pi}{2}\right)}$ die Wurzel wird:

$$(\alpha R a)^{1/2} \cdot e^{i\left(\frac{\omega}{2} + \frac{\pi}{4}\right)}.$$

Bemerkenswert an diesen beiden Integralen ist, daß $\alpha^2$ in $\varphi$ in dieser Näherung nicht vorkommt (d. h. nur in der Kombination $\alpha R$, die man, wie aus Gleichung (7a) hervorgeht, in gewissem Sinne als die eigentliche Reynoldssche Zahl bezeichnen könnte).

Wie wir später sehen werden, bestimmen die beiden Integrale (11) das Verhalten von $\varphi$ in der Grenzschicht und das Nichtvorkommen von $\alpha^2$ in (11) bedeutet physikalisch, daß wir nur solche Schwingungen betrachten, deren Wellenlänge groß ist gegen die Grenzschichtdicke — was bei den empirisch beobachteten labilen Schwingungen sicher der Fall ist.

Zu einem vollständigen Lösungssystem von (7a) brauchen wir jedoch noch zwei weitere Integrale; naturgemäß werden wir dazu diejenigen nehmen, die durch Entwicklung nach Potenzen von $(\alpha R)^{-1}$ aus den Integralen der Gleichung (8) hervorgehen.

Zu diesem Ende lösen wir zunächst Gleichung (8) durch Entwicklung nach Potenzen von $\alpha^2$. Wir setzen also:

$$(\varphi'' - \alpha^2 \varphi)(w - c) - \varphi w'' = 0, \tag{8}$$

$$\varphi = \varphi^{(0)} + \alpha^2 \varphi^{(1)} + \alpha^4 \varphi^{(2)} + \dots \tag{12}$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} \varphi^{(0)''}(w - c) - \varphi^{(0)} w'' &= 0. \\ \varphi^{(1)''}(w - c) - \varphi^{(1)} w'' &= \varphi^{(0)} \cdot (w - c), \\ \varphi^{(2)''}(w - c) - \varphi^{(2)} w'' &= \varphi^{(1)} \cdot (w - c), \\ \dots \quad \dots \quad \dots \quad & \dots \quad \dots \quad \dots \end{aligned}$$

Es ergeben sich durch die Methode der Variation der Konstanten die beiden Integrale:

$$(13) \left\{ \begin{aligned} \varphi_{3\,(R=\infty)} &= (w - c)\left(1 + \alpha^2 \int \frac{dy}{(w-c)^2} \int dy\,(w - c)^2 + \dots\right), \\ \varphi_{4\,(R=\infty)} &= (w - c) \int \frac{dy}{(w-c)^2} \left(1 + \alpha^2 \int dy (w - c)^2 \int \frac{dy}{(w-c)^2} \right. \\ &\qquad \left. + \dots\right). \end{aligned} \right.$$

Diese Integrale sind nun noch um Größen der Ordnung $(\alpha R)^{-1}$, ... usw. zu korrigieren, wenn sie der Gleichung (7a) genügen sollen.

Ohne die entsprechende Reihenentwicklung im einzelnen anzuschreiben, geben wir als Resultat $\varphi$ mit den Größen der Ordnung $(\alpha R)^{-1}$ an:

$$(14) \left\{ \begin{aligned} \varphi_3 &= (w - c)\left\{1 + \alpha^2 \int \frac{dy}{(w-c)^2} \int dy\,(w - c)^2 + \alpha^4 \dots \right. \\ &\qquad \left. + \frac{i}{\alpha R} \int \frac{dy}{(w-c)^2} \frac{d^2}{dy^2}(w - c) + \dots \right\}, \\ \varphi_4 &= (w - c) \int \frac{dy}{(w-c)^2} \left\{1 + \alpha^2 \int dy\,(w - c)^2 \int \frac{dy}{(w-c)^2} + \alpha^4 \dots \right. \\ &\qquad \left. + \frac{i}{\alpha R} \frac{d^2}{dy^2}(w - c) \int \frac{dy}{(w-c)^2} + \dots \right\}. \end{aligned} \right.$$

Mit (11) und (14) ist ein vollständiges Lösungssystem der Gleichung (7a) näherungsweise gefunden.

Ehe wir dieses Lösungssystem zur Erfüllung der Grenzbedingungen anwenden, wird es zweckmäßig sein, wenn wir uns den physikalischen Sinn der vier Integrale $\varphi_1$, $\varphi_2$, $\varphi_3$, $\varphi_4$ klar machen und einige Resultate vorwegnehmen, die wir erst später begründen können.

Die Integrale $\varphi_1$, $\varphi_2$ haben die Eigenschaft, bei den uns interessierenden großen Werten von $R$ sehr rasch veränderlich zu sein, wie aus dem Exponenten der Ordnung $\sqrt{\alpha R}$ hervorgeht. Wenn also etwa $\varphi_1$ an der einen Wand von der Größenordnung 1 ist, so wird es in einigem Abstand von der Wand exponentiell verschwinden (an sich könnte es auch noch außerordentlich groß werden, doch dies wird naturgemäß durch die Grenzbedingungen verhindert). Das hat zur Folge, daß sich, von der unmittelbaren Umgebung der Wände abgesehen, $\varphi$ aus $\varphi_3$ und $\varphi_4$ allein zusammensetzt, d. h. dem Verhalten von $\varphi$ in der reibungslosen Flüssigkeit sehr ähnlich ist.

Daß $\alpha^2$ in $\varphi_1$, $\varphi_2$ nicht explizit vorkommt (vgl. Gleichung (11)), wohl aber in $\varphi_3$, $\varphi_4$ (vgl. Gleichung (14)), muß physikalisch offenbar so gedeutet werden, daß bei der Annahme, $\alpha^2$ sei nicht sehr groß ($\alpha^2 < \sqrt{\alpha R}$, vgl. Gleichung (7a) und (9)) die Wellenlänge zwar als unendlich groß gegen die Grenzschichtdicke, nicht aber gegen die Kanalbreite betrachtet werden kann. Der charakteristische Unterschied zwischen den „Grenzschichtintegralen“ $\varphi_1$, $\varphi_2$ einerseits, den der reibungslosen Flüssigkeit entsprechenden Integralen $\varphi_{3,4}$ andererseits, spricht sich also in dem Auftreten bzw. Nichtauftreten von $\alpha^2$ bezeichnend aus.

Was die Konvergenz der Entwicklung nach Potenzen von $\alpha^2$ betrifft, so können wir hoffen, daß sie für Werte von $\alpha^2$ von der Größenordnung 1 noch sehr wohl hinreicht, um eine gute Näherung zu ermöglichen, denn für ein lineares Profil gehen die Reihen für $\varphi_3$, $\varphi_4$ über in solche vom Typus der Potenzentwicklung von $\operatorname{Cos} \alpha$, die in der Umgebung $\alpha = 1$ noch sehr rasch konvergiert.

Das Strömungsbild, das wir nach allen diesen Schlüssen erwarten müssen, entspricht den Ansätzen, die man in der Prandtlschen Grenzschichttheorie macht. Mit Ausnahme der unmittelbaren Umgebung der Wände gehorcht die Bewegung sehr nahe den Differentialgleichungen der reibungslosen Flüssigkeiten. An den Wänden selbst aber haftet eine Grenzschicht, deren Dicke von der Größenordnung $(\alpha R)^{-1/3}$ ist. In dieser nimmt die Geschwindigkeit $u$ gegen die Wand zu rasch gegen Null ab, während $v$ auch außerhalb der Grenzschicht schon nahezu Null ist.

### § 3. Die Übergangssubstitutionen.

Wenn wir den Verlauf der Integrale von (7a) von der einen begrenzenden Wand bis zur anderen studieren wollen, so müssen wir damit rechnen, daß an einer Stelle $y = y_0$ im Kanal $w - c = 0$ ist (oder wenigstens der reelle Teil von $w - c$ Null ist), daß also die Wellengeschwindigkeit dort mit der Geschwindigkeit der Grundströmung übereinstimmt. In diesem Punkte verlieren die Näherungsformeln (11) und (14) für die Integrale von (7a) ihre Gültigkeit.

Es ist daher nötig, die Übergangssubstitutionen für $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$ zu kennen, die beim Übergang von $\mathfrak{Re}(w - c) > 0$ zu $\mathfrak{Re}(w - c) < 0$ anzuwenden sind. Zu diesem Ende entwickeln wir $w$ und $\varphi$ in der „Umgebung" des kritischen Punktes $y_0$ nach Potenzen von $(\alpha R)^{-1/3}$ und setzen deshalb $y - y_0 = \eta \cdot (\alpha R)^{-1/3}$. Ferner nehmen wir an, daß der imaginäre Teil von $y_0$ von *kleinerer* Größenordnung als $(\alpha R)^{-1/3}$ sei. Ist er nämlich von *höherer* Größenordnung, so verstehen sich die Übergangssubstitutionen von selbst, weil dann im ganzen Bereich reeller $y$ nirgends ein „kritischer Punkt" auftritt. Ist er von *derselben* Größenordnung, so läßt sich das Verhalten von $\varphi$ und $w$ leicht aus den beiden eben angeführten Grenzfällen interpolieren. Wir können zunächst sogar $\mathfrak{Im}(y_0) = 0$ setzen, weil sich $\varphi$ in unserem Falle ($\mathfrak{Im}(y_0) \ll (\alpha R)^{-1/3}$) nach Potenzen von $\mathfrak{Im}(y_0)$ entwickeln läßt und fürs erste nur das Verhalten von $\varphi$ für $\mathfrak{Im}(y_0) = 0$ gebraucht wird.

Wir setzen also jetzt $\varphi = \varphi_0 + \varepsilon \varphi_1 + \varepsilon^2 \varphi_2 + \ldots .$, $\varepsilon = (\alpha R)^{-1/3}$; $w - c = \varepsilon \cdot a \eta + \varepsilon^2 b \eta^2 + \ldots$

Dann entsteht aus (7a):

$$\varphi_0'''' + \varepsilon \varphi_1'''' + \ldots$$
$$= - i[(\varphi_0'' + \varepsilon \varphi_1'' + \ldots) a \eta + \varepsilon \varphi_0'' b \eta^2 - 2 \varepsilon \varphi_0 b] + \ldots$$

Also in erster Näherung:

$$\varphi_0'''' = - i \varphi_0'' \eta a; \tag{15}$$

in zweiter Näherung:

$$\varphi_1'''' = - i[\varphi_1'' \eta a + \varphi_0'' b \eta^2 - 2 \varphi_0 b]. \tag{15a}$$

Für die Integrale $\varphi_1$, $\varphi_2$ Gl. (11) entnehmen wir aus

(15), daß sie sich im „kritischen Gebiete" ($\eta$ Größenordnung 1) wie die von **Hopf** beim *linearen* Profile gefundenen Integrale, d. h. wie gewisse Zylinderfunktionen verhalten. Wir können also jetzt schon schließen, daß die Übergangssubstitutionen für $\varphi_1$, $\varphi_2$ aus (11) bis auf Größen der Ordnung $(\alpha R)^{-1/3}$ dieselben, wie beim linearen Profil sein müssen:

$$(16) \qquad \begin{cases} \varphi_1 \rightarrow \varphi_1 + i\,\varphi_2 \\ \varphi_1 - i\,\varphi_2 \rightarrow \varphi_1 \end{cases}$$

entsprechen einem Übergang von

$$\Re\mathfrak{e}\,(w - c) < 0 \rightarrow \Re\mathfrak{e}\,(w - c) > 0.$$

Für das Studium der Integrale $\varphi_3$, $\varphi_4$ in der Umgebung von $y - y_0 = 0$ reichen aber die bisherigen einfachen Rechnungen nicht aus, denn für diese würde die Näherungslösung (15) lauten $\varphi'' = 0$; aus (14) wissen wir aber, daß im Limes $R \rightarrow \infty$ $\varphi_4'$ an der Stelle $y - y_0 = 0$ im allgemeinen logarithmisch unendlich wird. Die Gleichungen (15) und (15a) sind also in dieser Form ungeeignet zur Erfassung dieser Singularität.

Wir setzen jetzt vielmehr $\alpha = 0$ und $w''' = 0$ (d. h. wir brechen die Entwicklung von $w$ mit dem 2. Gliede ab), integrieren aber sonst (7a) zunächst *exakt*. Dabei bemerken wir, daß $\varphi = w - c$ ein partikuläres Integral dieser vereinfachten Gleichung (7a) sein muß, und für $\varphi$ machen wir daher den aus der Theorie der linearen Differentialgleichungen geläufigen Ansatz: $\varphi = (w - c)\int \psi\, d\,y$. Dann folgt aus

$$\varphi'''' = -\,i\,\alpha\,R\,(\varphi''\,(w - c) - w''\,\varphi)$$

für $\varphi = (w - c)\int \psi\, d\,y$:

$$\begin{aligned} &\psi'''\,(w - c) + 4\psi''\,w' + 6\psi'\,w'' \\ &= -\,i\,\alpha\,R\,(2w'\,(w - c)\,\psi + (w - c)^2\,\psi'), \end{aligned}$$

was nach nochmaliger Integration übergeht in:

$$(17) \quad \psi''\,(w - c) + 3\psi'\,w' + 3\psi\,w'' = -\,i\,\alpha\,R\,((w - c)^2\,\psi - C).$$

$C$ ist eine Integrationskonstante. Führt man jetzt wieder ein:

$$\eta = (y - y_0)\,(\alpha\,R)^{1/3},\quad \varepsilon = (\alpha\,R)^{-1/3},\quad w - c = \varepsilon\,a\,\eta + \varepsilon^2\,b\,\eta^2,$$

$$\psi = \psi_0 + \varepsilon\,\psi_1 + \ldots,$$

so ergibt sich:

$$(17\text{a}) \quad \begin{cases} \psi_0''\,a\cdot\eta + 3\psi_0'\,a = -\,i\,(a^2\,\eta^2\,\psi_0 - C) \\ \psi_1''\,a\,\eta + 3\psi_1'\,a + \psi_0''\,b\,\eta^2 + 6\psi_0'\,b\,\eta + 6\psi_0\,b \\ \qquad = -\,i\,(2a\,b\,\psi_0\,\eta + a^2\,\eta^2\,\psi_1)\,. \end{cases}$$

Diese Differentialgleichungen enthalten natürlich immer noch sämtliche Lösungen von (7a). Da wir speziell $\varphi_4$ studieren wollen ($\varphi_3$ verhält sich für $\alpha = 0$ im Punkte $y = y_0$ regulär), so suchen wir *diejenige* Lösung von (17a) aus, die sich in einigem Abstand von $y_0$, also für große $(w - c)\alpha R$, wie $\frac{1}{(w-c)^2}$ verhält; denn wir wissen ja aus (14), daß $\varphi_4$ in einigem Abstand von $y_0$ durch

$$(w - c)\int \frac{dy}{(w-c)^2}$$

gegeben ist. Es wird also nach (17a)

$$\psi_0 = \frac{C}{a^2 \eta^2}$$

und

$$\psi_1'' \eta + 3\psi_1' = -i\left(\frac{2b}{a^2} C\eta + a\eta^2 \psi_1\right). \tag{18}$$

$\psi_1$ ist wieder dadurch völlig bestimmt, daß es sich „im Unendlichen" wie $-\frac{2bC}{a^3 \eta}$ verhalten soll.

Wenn wir nun nach den Übergangssubstitutionen für $\varphi_4$ (und $\varphi_3$) fragen, so ist damit folgendes gemeint: In den asymptotisch gültigen Darstellungen (14) für $\varphi_3$, $\varphi_4$ kommt immer das Integral $\int \frac{dy}{(w-c)^2}$ vor, das seinen Sinn verliert, wenn es über die Stelle $y = y_0$ $(w - c = 0)$ hinweg zu erstrecken ist. In Wirklichkeit tritt aber eben an Stelle von $\frac{1}{(w-c)^2}$ in der Nähe des kritischen Punktes die Funktion $\psi$. Es kommt also alles auf das Verhalten von $\psi$ (insbesondere $\psi_1$) in der kritischen Umgebung an. Ist dieses Verhalten, also auch die Größe des Integrals $\int \psi\, dy$ (erstreckt über die kritische Stelle hinweg) bekannt, so ist diese Kenntnis gleichbedeutend mit der Kenntnis der Übergangssubstitutionen für $\varphi_3$, $\varphi_4$.

Die durch (18) und die Grenzbedingung im Unendlichen charakterisierte Lösung $\psi_1$ lautet:

$$\left\{\begin{aligned} \psi_1(\eta) = -\frac{\pi b C}{3a^2\eta}\Big\{ & H^{(1)}_{1/3}\left(\tfrac{2}{3}(-i\alpha_0\eta)^{3/2}\right)\int\limits_{+\infty}^{\eta} H^{(2)}_{1/3}\,\eta^2\,d\eta \\ & - H^{(2)}_{1/3}\int\limits_{-\infty}^{\eta} H^{(1)}_{1/3}\,\eta^2\,d\eta\Big\}. \end{aligned}\right. \tag{19}$$

Hierin treten die Hankelschen Zylinderfunktionen vom Index $\frac{2}{3}$ und dem Argument $\frac{2}{3}(-i\alpha_0\eta)^{3/2}$ auf ($\alpha_0 = a^{1/3}$). Dabei ist das Vorzeichen von $(-i\alpha_0\eta)^{3/2}$ so zu nehmen, daß $(-i\alpha_0\eta)^{3/2}$ für $\eta = \frac{r e^{\frac{\pi i}{2}}}{\alpha_0}$ positiv wird. Eine nähere Untersuchung von (19) lehrt, daß sich $\psi_1$ in der ganzen oberen Halbebene und sogar noch in der unteren Halbebene teilweise, nämlich für $\eta = r e^{i\xi}$ in den Grenzen

$$-\frac{i\pi}{6} < \xi < \frac{7i\pi}{6}$$

im Unendlichen wie $-\frac{2bC}{a^3\eta}$ verhält, wenn $\alpha_0$ oder $a$ positiv ist. Ist $a$ negativ, so vertauschen sich obere und untere Halbebene und es gilt

$$\lim_{r\to\infty}\psi_1(re^{i\xi}) = -\frac{2bC}{a^3\eta}, \quad \text{wenn} \begin{cases} \frac{5i\pi}{6} < \xi < \frac{13\pi i}{6} \\ a < 0, \end{cases} \quad \text{oder} \begin{cases} -\frac{i\pi}{6} < \xi < \frac{7\pi i}{6} \\ a > 0. \end{cases} \tag{20}$$

*Daraus entnehmen wir das wichtige Resultat:*

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_1\,d\eta = \begin{cases} \frac{2bC}{a^3}i\pi & a > 0, \\ -\frac{2bC}{a^3}i\pi & a < 0. \end{cases} \tag{21}$$

Es sind also jetzt die Übergangssubstitutionen für $\varphi_3$, $\varphi_4$ bis auf Größen der Ordnung $(\alpha R)^{-1/3}$ genau auch für endliche Werte von $\alpha$ gefunden; denn wir wissen jetzt — und das ist hinreichend — was wir nach (21) unter dem Integral $\int\frac{dy}{(w-c)^2}$, erstreckt von $w - c < 0$ nach $w - c > 0$, zu verstehen haben.

*Auch die Formeln* (16) *lassen sich aus* (17) *noch einmal ableiten.* Denn den asymptotischen Lösungen (11) der Gleichung (7a) entsprechen die Integrale

$$\frac{1}{\eta}H^{(1),(2)}_{2/3}\left(\tfrac{2}{3}(-i\alpha_0\eta)^{3/2}\right) \tag{19a}$$

der homogenen Gleichung (18) ($C = 0$). Die Aufgabe, die Übergangssubstitutionen der „asymptotischen" Integrale (11) und (14) zu finden, ist hiermit in der für uns erforderlichen Genauigkeit (bis auf Größen der Ordnung $(\alpha R)^{-1/3}$) gelöst.

## § 4. Erfüllung der Grenzbedingungen und die Stabilität der dem Lösungssystem I entsprechenden Schwingungen.

Nachdem unsere bisherigen Betrachtungen von der Art des Profils ganz unabhängig waren — bis auf einige, die singulären Punkte betreffenden Einschränkungen, die dem Profil auferlegt werden mußten — wollen wir, um uns nicht in einer übergroßen Anzahl verschiedener Möglichkeiten zu verlieren, die Natur der Grundströmung weiter spezialisieren. Die Betrachtungen gelten jedoch viel allgemeiner. Wir nehmen also an, daß die begrenzenden Wände durch die Formeln $y = +1$; $y = -1$ dargestellt sind, daß ferner die Wand $y = 1$ gegen die andere eine Relativgeschwindigkeit in der positiven $X$-Richtung besitze (von der Größe $w(+1) - w(-1)$) und daß die Laminarströmung an den Wänden hafte (was der Versuchsanordnung von Couette entspricht); daß schließlich im Gebiete $-1 < y < +1$, also in der Flüssigkeit, $\mathfrak{Re}\,(w - c)$ einmal und nur einmal Null sei. Außerdem werden wir im ganzen Gebiete Stetigkeit für $w$ und die Differentialquotienten von $w$ voraussetzen und darüber hinausgehend noch annehmen, daß die Funktionen $w, w', w''$ usw. stets normale Größe besitzen, d. h. z. B. nicht an einzelnen Stellen groß werden von der Ordnung $(\alpha R)^{1/3}$.

Ferner betrachten wir zunächst für die folgenden Rechnungen $\alpha$ als so klein und $\alpha R$ als so groß, daß wir mit genügender Genauigkeit setzen können

$$(14\text{a})\qquad \left\{\begin{aligned} \varphi_3 &= w - c, \\ \varphi_4 &= (w - c)\int\limits_{-1}^{y} \frac{dy}{(w - c)^2}\,. \end{aligned}\right.$$

Die Festlegung der unteren Grenze des Integrals in $\varphi_4$ bedeutet offenbar keine Beschränkung der Allgemeinheit unserer Lösungen. Wir setzen dadurch vielmehr $\varphi_4$ als diejenige lineare Kombination von $\varphi_3$ und $\varphi_4$ fest, die an der Stelle $y = -1$ verschwindet. Sollte dort auch $w - c$ verschwinden, so tritt offenbar an Stelle von $\varphi_4$ die Funktion $\varphi_3 = w - c$, die jetzt für $y = -1$ Null wird.

Um die Grenzbedingungen zuerst an der Wand $y = -1$

zu befriedigen, bilden wir zwei Aggregate $f_1$, $f_2$ aus $\varphi_1$, $\varphi_2$, $\varphi_3$, $\varphi_4$, für die wirklich $\varphi = \varphi' = 0$ ist für $y = -1$.

$$(22)\quad \begin{cases} f_1 = \varphi_4 + \dfrac{1}{g_0(-1)[w(-1)-c] - \dfrac{9}{4}w'(-1)} \left[\dfrac{\varphi_3}{w(-1)-c} - \dfrac{\varphi_1}{\varphi_1(-1)}\right], \\ f_2 = \varphi_4 - \dfrac{1}{g_0(-1)[w(-1)-c] + \dfrac{9}{4}w'(-1)} \left[\dfrac{\varphi_3}{w(-1)-c} - \dfrac{\varphi_1}{\varphi_1(-1)}\right]. \end{cases}$$

Hierbei verstehen wir unter $g_0$ von jetzt ab die Wurzel $\sqrt{-i\alpha R(w-c)}$, nicht, wie in (10), $\sqrt{-i(w-c)}$, um uns das Anschreiben des Faktors $\sqrt{\alpha R}$ zu ersparen.

Um die Grenzbedingungen auch an der anderen Wand zu erfüllen, muß man zwei Konstanten $A$ und $B$ so zu bestimmen suchen, daß

$$A f_1(+1) + B f_2(+1) = 0,$$
$$A f_1'(+1) + B f_2'(+1) = 0.$$

Die Bedingung für die Möglichkeit einer solchen Bestimmung lautet:

$$(23)\quad \begin{vmatrix} f_1(+1) & f_2(+1) \\ f_1'(+1) & f_2'(+1) \end{vmatrix} = 0.$$

Durch diese Bedingung wird $c$ bzw. $\beta$ festgelegt, wenn $R$ und $\alpha$ gegeben sind. Es handelt sich also jetzt darum, die Gleichung (23) nach $c$ aufzulösen und das Vorzeichen des imaginären Teils von $\beta$ zu bestimmen. Gleichung (23) bildet das vollständige Analogon zur Sommerfeldschen Turbulenzgleichung für das lineare Profil.

Aus (16) entnehmen wir:

$$(24)\quad \begin{cases} f_1(+1) = \varphi_4(+1) + \dfrac{1}{g_0(-1)[w(-1)-c] - \dfrac{9}{4}w'(-1)} \left[\dfrac{\varphi_3(+1)}{w(-1)-c} - \dfrac{\varphi_1(+1) + i\varphi_2(+1)}{\varphi_1(-1)}\right], \\ f_1'(+1) = \varphi_4'(+1) + \dfrac{1}{g_0(-1)[w(-1)-c] - \dfrac{9}{4}w'(-1)} \left[\dfrac{\varphi_3'(+1)}{w(-1)-c} - \dfrac{\varphi_1'(+1) + i\varphi_2'(+1)}{\varphi_1(-1)}\right], \end{cases}$$

$$(24)\quad\begin{cases} f_2(+1) = \varphi_4(+1) - \dfrac{1}{g_0(-1)[w(-1)-c] + \frac{9}{4}w'(-1)} \\ \qquad\qquad \left[\dfrac{\varphi_3(+1)}{w(-1)-c} - \dfrac{\varphi_2(+1)}{\varphi_2(-1)}\right], \\ f_2'(+1) = \varphi_4'(+1) - \dfrac{1}{g_0(-1)[w(-1)-c] + \frac{9}{4}w'(-1)} \\ \qquad\qquad \left[\dfrac{\varphi_3'(+1)}{w(-1)-c} - \dfrac{\varphi_2'(+1)}{\varphi_2(-1)}\right]. \end{cases}$$

Diese Werte von $f_1, f_2, f_1', f_2'$ setzen wir in (23) ein, nehmen aber zuerst noch eine Abschätzung der Größe der einzelnen Glieder vor, um die Rechnung nicht durch Anschreiben unwesentlicher Glieder unnötig zu komplizieren. Zu diesem Zwecke bemerken wir, daß im allgemeinen entweder $\varphi_2(+1) \gg \varphi_2(-1)$ oder $\varphi_2(+1) \ll \varphi_2(-1)$ sein wird. Dies bewirkt der Faktor $\sqrt{\alpha R}$ im Exponenten von $\varphi_1$, $\varphi_2$ in (11), wenn nicht gerade

$$\Re\mathfrak{e}\int_{+y_0}^{-1}\sqrt{-i(w-c)}\,dy = \Re\mathfrak{e}\int_{y_0}^{+1}\sqrt{-i(w-c)}\,dy$$

sein sollte, was wir ausschließen.

Welcher der beiden Fälle eintritt, läßt sich nicht vorher entscheiden; im allgemeinen sind beide möglich und liefern beide Lösungen. Im Falle eines schiefsymmetrischen Profils gibt der eine Fall die zu dem des anderen symmetrischen Lösungen. Jedenfalls verhalten sich die beiden Möglichkeiten in prinzipieller Hinsicht ganz analog und es genügt daher, eine von beiden zu untersuchen. Wir nehmen also an:

$$\varphi_2(+1) \ll \varphi_2(-1),$$

d. h. (vgl. S. 585) der Punkt $w = c$ soll näher an $w = w(+1)$ als an $w = w(-1)$ liegen.

Daraus folgt, daß $\varphi_1(-1) \sim \dfrac{1}{\varphi_2(-1)}$ außerordentlich klein, also $\dfrac{1}{\varphi_1(-1)}$ sehr groß ist. Es bleiben daher in $f_1$ und $f_1'$ nur die Glieder stehen, die $\varphi_1(-1)$ im Nenner haben, in $f_2$ und $f_2'$ fallen die Glieder, die $\varphi_2$ enthalten, fort.

Aus (23) erhalten wir so:

$$(25)\quad \left\{\begin{aligned} &[\varphi_1(+1)+i\,\varphi_2(+1)] \\ &\qquad\left[\varphi_4'(+1)-\frac{\varphi_3'(+1)}{\left[g_0(-1)[w(-1)-c]+\frac{9}{4}w'(-1)\right][w(-1)-c]}\right] \\ &=[\varphi_1'(+1)+i\,\varphi_2'(+1)] \\ &\qquad\left[\varphi_4(+1)-\frac{\varphi_3(+1)}{\left[g_0(-1)[w(-1)-c]+\frac{9}{4}w'(-1)\right][w(-1)-c]}\right]. \end{aligned}\right.$$

Auch in dieser Form ist die Gleichung für $c$ noch recht kompliziert. Wir vereinfachen daher (25) zunächst weiter, indem wir jetzt nicht nur Größen der Ordnung $e^{-\sqrt{\alpha R}}$, sondern auch solche der Ordnung $(\alpha R)^{-1/3}$ streichen.

Zu diesem Zwecke stellen wir fest, daß $g_0(+1)$ von der Ordnung $(\alpha R)^{1/3}$ ist — wir schließen also zunächst aus, daß $w(+1)-c$ sehr klein ist —, daß ferner:

$$\begin{aligned}\varphi_1'(+1)+i\,\varphi_2'(+1) = -\frac{5}{4}\,\frac{w'(+1)}{w(+1)-c}\{\varphi_1(+1)+i\,\varphi_2(+1)\} \\ +\,g_0(+1)\{\varphi_1(+1)-i\,\varphi_2(+1)\}.\end{aligned}$$

Von den Gliedern der Gleichung (25) behalten wir daher nur noch diejenigen bei, die mit dem Faktor $g_0(+1)$ multipliziert sind.

So entsteht das einfache Resultat:

$$[\varphi_1(+1)-i\,\varphi_2(+1)]\,\varphi_4(+1)=0$$

oder

$$(26)\quad \left[e^{2\int\limits_{y_0}^{y=+1}\sqrt{-i\alpha R(w-c)}\,dy}-i\right]\int\limits_{-1}^{+1}\frac{dy}{(w-c)^2}=0.$$

Diese Gleichung besitzt zwei völlig verschiedene Lösungssysteme:

$$\text{I.}\quad e^{2\int\limits_{y_0}^{+1}\sqrt{-i\alpha R(w-c)}\,dy}=i,\qquad\qquad \text{II.}\quad \int\limits_{-1}^{+1}\frac{dy}{(w-c)^2}=0.$$

Das System I stellt das vollkommene Analogon dar zu den Lösungen, die Hopf für das lineare Profil erhalten und a. a. O. § 4 ausführlich diskutiert hat. In der Tat zeigt sich, daß die dem System I entsprechenden Schwingungen stets stabilen Charakter tragen.

Denn aus

$$e^{2\int\limits_{y_0}^{+1}\sqrt{-i\alpha R(w-c)}\,dy} = i \quad \text{folgt:}$$

$$2\int\limits_{y_0}^{+1}\sqrt{-i\alpha R(w-c)}\,dy = \pi i(\tfrac{1}{2}+2n), \tag{27}$$

wo $n$ eine positive (vgl. S. 585) ganze Zahl ist. Es ist leicht zu sehen, daß diese Gleichung nur erfüllt sein kann, wenn $\alpha c = \beta$ einen positiv imaginären Teil besitzt. Also sind die durch (27) charakterisierten Schwingungen tatsächlich gedämpft, der Betrag der Dämpfung ist von der Größenordnung $w(+1) - c$ und braucht daher keineswegs klein zu sein.

### § 5. Das Lösungssystem II und die Bedingungen für die Labilität eines Profils.

Die Lösungen im System II sind identisch mit den Lösungen der Rayleighschen Gleichung (8) und genügen der Bedingung:

$$\int\limits_{-1}^{+1}\frac{dy}{(w-c)^2} = 0 \tag{28}$$

oder (vgl. die Bemerkung zu (14a) S. 592) ganz allgemein

$$\varphi_4 = (w-c)\int^{y}\frac{dy}{(w-c)^2} = 0 \text{ für } y = +1 \text{ und } y = -1.$$

Die letztere Form unterscheidet sich von der ersteren in gewissen Ausnahmefällen, die nachher besprochen werden sollen; außerdem stellt (28) natürlich nur eine erste Näherung ($\alpha = 0$) dar. Für die Lösungen von (28) müssen jetzt vier verschiedene Möglichkeiten unterschieden werden: Entweder 1. besitzt (28) Lösungen mit komplexem $c$. Dann ist das Profil immer *labil*, da stets auch der konjugiert komplexe Wert zu $c$ eine Lösung darstellt; oder 2. es gibt Lösungen von (28) mit *reellem* $c$. Dann bezeichnen wir mit Prandtl a. a. O. das Profil als „*schwingungsfähig*“. Dies kann nach (21) nur vorkommen, wenn an der Stelle $(w = c)$ $w'' = 0$ ist, wenn also das Profil entweder einen Wendepunkt besitzt oder aus linearen

Stücken zusammengesetzt ist. Oder 3. es gibt *reelle* Werte von $c$, die wenigstens den *reellen* Teil von

$$\int\limits_{-1}^{+1} \frac{d\,y}{(w-c)^2}$$

zu Null machen. Oder endlich 4. Es tritt keiner dieser drei Fälle ein, (28) besitzt keine Lösung. Im Fall (3) und (4) bezeichnen wir das Profil als „*nicht schwingungsfähig*". Wir behaupten nun, daß Fall 1. stets *Labilität*, Fall 3. und 4. stets *Stabilität*, Fall 2. im allgemeinen *Labilität* des zugrunde gelegten Profils ergibt. Für 1. und 4. haben wir dies im vorhergehenden schon bewiesen. Im Fall 3. setzen wir $c = c_r + i\,c_i$, wo $c_r$ denjenigen reellen Wert von $c$ bedeutet, für den der reelle Teil von

$$\int\limits_{-1}^{+1} \frac{d\,y}{(w-c)^2}$$

verschwindet. Dann wissen wir aus § 3, daß für $c_i \leqq 0$ der imaginäre Teil des Integrals $\frac{2\,b}{|a^3|}\,\pi\,i$ wird, für $c_i > |(\alpha\,R)^{-1/3}|$ aber gleich $-\frac{2\,b}{|a^3|}\,\pi\,i$. Also muß es aus Stetigkeitsgründen (vgl. § 3) eine Stelle $c_i > 0$ geben, an welcher auch der *imaginäre* Teil des Integrals (28) verschwindet. Die vier so charakterisierten Lösungen von (28) liefern also eine Größe $c$ mit positiv imaginärem Bestandteil, also *stabile* Schwingungen.

Der Fall 2. schließlich erfordert etwas ausführlichere Rechnungen. Bevor wir sie ausführen, bemerken wir, daß zu 2. auch zwei Lösungstypen von (28) gehören, die sich nicht in der Form

$$\int\limits_{-1}^{+1} \frac{d\,y}{(w-c)^2} = 0$$

darstellen lassen. Wenn nämlich $w(+1) = w(-1)$ ist, so lautet eine Lösung von (28) $\varphi = w - w(+1)$; in der Tat ist hier $\varphi = 0$ für $y = +1$ und $y = -1$. Ferner kann es vorkommen, daß z. B. $w'$ für $w = w(+1)$ unendlich wird. Dann ist auch

$$\varphi = \big(w - w(+1)\big) \int\limits_{-1}^{y} \frac{d\,y}{[w - w(+1)]^2}$$

eine Lösung von (8), die den Grenzbedingungen genügt. Wir wollen hierauf nicht weiter eingehen, da dieser Fall im Teil II ausführlicher diskutiert werden wird. Wesentlich ist aber noch zu bemerken, daß der Unterschied zwischen Fall 2. und 3. sehr groß ist und daß es z. B. in *keiner Weise genügt, nach Rayleigh ein krummes Profil durch ein Polygon anzunähern.*

Zur Veranschaulichung dieses Unterschieds ist

$$\mathfrak{Re}\,(J(c)) = \mathfrak{Re}\int_{-1}^{+1}\frac{dy}{(w-c)^2}$$

als Funktion von $c$ qualitativ in Fig. 1 dargestellt, wo die ausgezogene Kurve dem krummen, die gestrichelten Kurven dem aus linearen Stücken bestehenden Profile entsprechen. Man sieht, daß jeder Knick eine neue Wurzel $\mathfrak{Re}\,(J) = 0$ verursacht, weil $J$ im Punkte $c = w_{\text{Knick}}$ beim geknickten Profil sich wie $\frac{1}{w - c_{\text{Knick}}}$ verhält. Dies entspricht dem bekannten Rayleighschen Satz, daß es soviel Schwingungswurzeln wie Knicke gibt. Trotzdem besitzt das krumme Profil *keine* Schwingungswurzel. — Nach dieser Bemerkung kehren wir zu unserer Behauptung zurück, daß die schwingungsfähigen Profile im allgemeinen bei Berücksichtigung der Reibung labil werden.

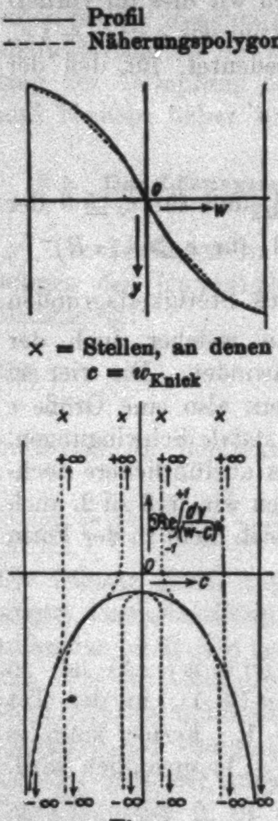


Fig. 1.

Zum Beweise dieser Labilität kehren wir zur Gleichung (25) und zu den genaueren Lösungen im System II zurück. Da wir wissen, daß $c$ bis auf Größen der Ordnung $(\alpha R)^{-1/3}$ reell ist, können wir

$$\varphi_2(+1) > \varphi_1(+1)$$

annehmen. Vernachlässigen wir ferner die Glieder der Ordnung $(\alpha R)^{-1/3}$ in (25), so erhalten wir nach leichten Umformungen:

$$\int_{-1}^{+1}\frac{dy}{(w-c)^2} = \frac{1}{g_0(-1)[w(-1)-c]^2} - \frac{1}{g_0(+1)[w(+1)-c]^2}\,.$$

Setzen wir weiter $c = c_0 + \delta$, wo $c_0$ die Nullstelle von $J$, $\delta$ eine kleine Größe der Ordnung $(\alpha R)^{-1/3}$ bedeutet. $\alpha$ nehmen wir der Einfachheit halber positiv an, dann können wir auf der rechten Seite $c$ durch $c_0$ ersetzen und die linke in eine Taylorsche Reihe nach $\delta$ entwickeln. So ergibt sich, wenn wir die Taylorsche Reihe mit dem 2. Gliede abbrechen, was wir als hinreichende Näherung voraussetzen:

$$J(c) = J(c_0) + \delta \frac{dJ}{dc}_{(c = c_0)}$$

und aus (25) wegen

$$J(c_0) = 0\,; \quad g_0 = \sqrt{-i\alpha R(w - c)}$$

(über das Vorzeichen vgl. S. 585).

$$\delta \frac{dJ}{dc}_{(c = c_0)} \cdot \sqrt{2\alpha R} = \frac{1 - i}{[c_0 - w(-1)]^{3/2}} + \frac{1 + i}{[w(+1) - c_0]^{3/2}}\,.$$

Hieraus folgt wegen $c_0 - w(-1) > w(+1) - c_0$ ($c_0$ soll näher an $w\,(+1)$ liegen!), daß der imaginäre Teil von $\delta$, also auch der von $c$ und von $\beta$ dasselbe Vorzeichen hat, wie $\frac{dJ}{dc}_{(c = c_0)}$ und daß Schwingungen, welche einem negativen Werte von $\frac{dJ}{dc}$ entsprechen, *labilen* Charakter tragen. Wenn also unser teilweise lineares Profil noch die Eigenschaft hat, daß $\frac{dJ}{dc} < 0$ ist an der Stelle $w = c$, so ist es *labil*. Diese Bedingung $\frac{dJ}{dc} < 0$ ist aber sehr häufig, z. B. immer dann erfüllt, wenn der Punkt $w = c$ in der Nähe der einen Wand (z. B. $y = +1$) liegt und das Profil von der Stelle $w = c$ bis zum Rand linear verläuft.

Zusammenfassend folgern wir:

*Die Labilität bzw. Stabilität eines Profils kann bei allen von uns bisher betrachteten Profilen schon durch das Verhalten derselben bei reibungsloser Flüssigkeit entschieden werden. Profile, die im letzteren Falle ungedämpfter Schwingungen fähig sind, werden bei Berücksichtigung der Reibung unter bestimmten Voraussetzungen labil.* Die letzteren Profile müssen, wie oben gezeigt, ganz spezielle Eigenschaften haben, z. B. entweder teilweise aus *linearen* Stücken zusammengesetzt sein, oder sie müssen einen Wendepunkt $w'' = 0$ besitzen (vgl. oben).

Diese Profile der Gattung 2. sind aber zugleich die einzigen, die noch ein physikalisches Interesse beanspruchen können. Denn nur sie besitzen ein Verhalten hinsichtlich ihrer Stabilität, das etwa den Vermutungen von **Reynolds** entspricht. Wir werden im folgenden zeigen, daß diese Profile wirklich im allgemeinen eine „kritische“ **Reynolds**sche Zahl besitzen (mit Ausnahme der geknickten Profile).

## § 6. Die Reynoldssche Zahl der Stabilitätsgrenze; numerische Rechnung am Parabelprofil.

Wenn also ein Profil gegeben ist, das bei reibungsloser Flüssigkeit ungedämpfte Schwingungen zuläßt und mit Reibung labil ist, so taucht die Frage auf: Welches ist der kleinste Wert der **Reynolds**schen Zahl, für den Labilität eintritt? Um diese Frage zu beantworten, reichen die vereinfachten Gleichungen (25), (26) usw. nicht aus. Wir müssen zur Gleichung (23) und den Formen (11) und (14) für die Integrale $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$ zurückkehren. Es ist aber natürlich ganz unmöglich, allgemein für ein beliebiges Profil $w$ die kritische **Reynolds**sche Zahl als Funktion von $w$ und Integralen über $w$ darzustellen; unsere Aufgabe soll es nur sein, den Weg anzugeben, auf dem man zur kritischen Geschwindigkeit gelangt und dann an einem speziellen Beispiele die Rechnung durchzuführen.

Da in unseren letzten Rechnungen $\alpha$ und $R$ nur in der Kombination $\alpha R$ vorgekommen sind (weil wir $\alpha^2$ als klein annahmen), können diese Rechnungen auch bestenfalls nur einen kritischen Wert für $\alpha R$, nicht aber für $R$ allein liefern. Wir müssen daher zunächst das Verhalten der Wurzeln von (23) bei wachsendem $\alpha^2$ untersuchen. Von den Wurzeln von (23) interessieren uns hierbei nur die im Lösungssystem II, welche der Gleichung $\varphi_4(+1) = 0$ genügen.

An Stelle von (28) müssen wir also die Gleichung

$$\text{(28a)}\left\{\begin{aligned} &\varphi = (w-c)\int\frac{dy}{(w-c)^2}\left(1+\alpha^2\int dy\,(w-c)^2\int\frac{dy}{(w-c)^2}+\ldots\right)\\ &\qquad\qquad\qquad\qquad\varphi = 0 \text{ für } y=-1,\ y=+1\end{aligned}\right.$$

diskutieren. Besteht das Profil, wie bei **Rayleigh**, aus linearen Stücken, so gibt es (vgl. S. 598) stets eine Wurzel von (28a) für jeden Knick und diese Wurzeln bleiben für *jeden* Wert von $\alpha^2$ bestehen. Das geknickte Profil liefert also *keinen*

Maximalwert von $\alpha^2$ und kann daher auch niemals auf eine kritische Reynoldssche Zahl führen.[1])

Anders ist dies, wenn (vgl. S. 597) eine Lösung von (28) bzw. (28a) mit reellem $c$ deswegen möglich ist, weil entweder irgendwo im Profil $w'' = 0$ ist oder weil $w(+1) = w(-1)$, $\varphi = w - w(+1)$ eine Lösung von (28) darstellt. Diese letzteren Lösungstypen liefern nämlich immer nur für einen *ganz bestimmten* Wert von $\alpha^2$ eine Lösung von (28a). Für $w'' = 0$ ist $c$ schon festgelegt dadurch, daß eben $w = c$ sein soll für $w'' = 0$; also definiert die Gleichung (28a) einen *ganz bestimmten* Wert $\alpha^2$. Für den Fall $w(+1) = w(-1)$ aber gibt es offenbar nur für $\alpha^2 = 0$ eine Lösung von (28a).

Für diese Art von Lösungen der Gleichung (28) bzw. (28a) die im Limes $R = \infty$ durch *einen ganz bestimmten Wert* von $\alpha^2$ charakterisiert sind. werden wir erwarten, daß sich bei Berücksichtigung der Reibung $\alpha$ auch nur um geringe Beträge von seinem „bestimmten" Wert entfernen kann, das Auftreten eines *Maximalwertes* (und im Falle $w'' = 0$ auch eines *Minimalwertes*) für $\alpha$ ist bei diesen Profilen sehr verständlich. *Alle Schwingungen also, deren Wellenlänge kleiner ist, als eine bestimmte kritische Wellenlänge, sind in solchen Fällen für alle Werte von $\alpha$ $R$ gedämpft.*

Nachdem eine obere Grenze für $\alpha^2$ gefunden ist, wird man die ungefähre Größe für die untere Grenze von $\alpha R$ zu bestimmen suchen. Eine einfache Untersuchung der Gleichung (25) lehrt, daß wesentliche Veränderungen im imaginären Teil von $c$ erst eintreten, wenn der Exponent von $e$ in der Näherungsdarstellung (11) in $\varphi_1(+1)$, $\varphi_2(+1)$ auf Werte der Größenordnung 1 gesunken ist. Ist dies aber der Fall, so haben wir den kritischen Wert, bei dem der imaginäre Teil von $c$ von negativen zu positiven Werten übergeht, sehr bald erreicht, wie auch das Zahlenbeispiel zeigen wird. Nehmen wir an, daß $w$ zwischen $w = c_0$ ($c_0$ = reeller Teil von $c$) und $w(+1)$ wesentlich linear verläuft, so lautet daher die Bedingung für die ungefähre Größe von $\alpha R$:

$$\frac{(\alpha R)^{1/2}\,[w(+1) - c_0]^{3/2}}{w'(+1)} \sim 1 \tag{29}$$

---

[1] Hierbei ist immer noch vorausgesetzt, daß $R$ und $\alpha R$ groß und $\alpha \ll R$ sei. Möglicherweise treten also kritische Reynoldssche Zahlen dann auf, wenn diese Voraussetzungen nicht mehr gelten. Die betreffenden Reynoldsschen Zahlen $R$ dürften aber dann bei so kleinen Werten liegen, daß sie physikalisch sicher keine Bedeutung haben.

oder

$$(29a)\qquad (\alpha R)^{1/3} \sim \frac{w'(+1)^{2/3}}{w(+1) - c_0}.$$

Da $w(+1) - c_0$ in den uns interessierenden Fällen klein sein wird, so kann man aus (29) vermutungsweise auf große kritische Reynoldssche Zahlen schließen. Zugleich bemerken wir hier, daß es für einen bestimmten Wert von $R$ *stets* nicht nur einen Maximalwert, sondern auch einen *Minimal*wert für $\alpha$ der labilen Schwingungen geben wird. Dies folgt daraus, daß wir ja einen Minimalwert von $\alpha R$ (nicht $R$) gefunden haben.

Als numerisches Beispiel für unsere bisherigen allgemeinen Rechnungen wählen wir das Parabelprofil, weil es physikalisch am interessantesten ist. Es gehört zur Klasse der „schwingungsfähigen Profile" vom Typus $w(+1) = w(-1)$.

Wir wollen auch hier nur die ebene Bewegung betrachten, d. h. nicht die Poiseuillesche Strömung in Rohren, sondern die Strömung, die zwischen zwei parallelen ruhenden Wänden ($y = +1$, $y = -1$) unter Einfluß eines konstanten Druckgradienten herrscht. Wir setzen also

$$(30)\qquad w = 1 - y^2.$$

Aus der Symmetrie von $w$ und $w - c$ läßt sich ableiten, daß $\varphi$ eine gerade Funktion von $y$ sein muß.[1] Von den Lösungen der Gleichung (7a) greifen wir also zwei symmetrische partikuläre Integrale heraus und suchen die Grenzbedingungen an der einen Wand, etwa $y = -1$, zu befriedigen. Die an der anderen Wand sind dann von selbst erfüllt. Als das eine dieser symmetrischen Integrale kann offenbar einfach $\varphi_3$ genommen werden. Für das andere wählen wir:

$$\frac{\varphi_1(y)}{\varphi_1(0)} + \frac{\varphi_2(y)}{\varphi_2(0)}.$$

---

[1] Zerlegt man $\varphi$ in einen in $y$ geraden und einen ungeraden Teil, so muß, wegen der Symmetrie von $w - c$ und $w$, jeder Teil von $\varphi$ für sich der Differentialgleichung (7a) und den Grenzbedingungen genügen. Für die allgemeine Stabilitätsuntersuchung des Profils $1 - y^2$ ist es daher ausreichend, die beiden Fälle „$\varphi$ gerade" und „ ungerade" getrennt und nur diese beiden Fälle zu behandeln. Es ist aber leicht zu sehen, daß die Annahme symmetrischer Schwingungen, d. h. „$\varphi$ ungerade" zu keiner Lösung von (28) und daher nicht zu labilen Schwingungen führt. Die Annahme „$\varphi$ gerade" genügt also zur Stabilitätsuntersuchung. Dies ist insofern bemerkenswert, als hiernach alle symmetrischen Schwingungen stabil und nur unsymmetrische Störungen labil sind.

Wie aus (29a) hervorgeht, wird $c$ bei unserem Profil in Nähe der kritischen Geschwindigkeit klein sein von der Ordnung $(\alpha R)^{-1/3}$, wir werden also in den folgenden Rechnungen Glieder von höherer als erster Ordnung in $c$ streichen. Ferner stellen wir fest, daß $\varphi_2(0) \gg \varphi_1(0)$ sein wird, so daß sich in der Umgebung von $w = 0$ und $w = c$ die zweite symmetrische Funktion $\varphi$ einfach auf $\varphi_1(y)$ reduziert. Aus (16) geht dann hervor, daß wir zur Befriedigung der Grenzbedingungen für $y = -1$ die beiden Integrale $\varphi_3$ und $\varphi_1 - i\,\varphi_2$ zur Verfügung haben. Gleichung (28) geht damit über in

$$\begin{vmatrix} \varphi_3(-1) & \varphi_1(-1) - i\,\varphi_2(-1) \\ \varphi_3'(-1) & \varphi_1'(-1) - i\,\varphi_2'(-1) \end{vmatrix} = 0\,. \tag{31}$$

In $\varphi_3$ ist hierbei als untere Grenze für die auftretenden Integrale immer $y = 0$ zu nehmen, um die Symmetrie von $\varphi_3$ zu gewährleisten. In $\varphi_3$ werden wir ferner nur bis zu Größen der Ordnung $\alpha^4$ entwickeln und bei der Entwicklung nach $(\alpha R)^{-1}$ mit den Gliedern der Ordnung $(\alpha R)^{-1}$ abbrechen. Wir schreiben nun (31) in der Form

$$\frac{\varphi_1'(-1) - i\,\varphi_2'(-1)}{\varphi_1(-1) - i\,\varphi_2(-1)} = \frac{\varphi_3'(-1)}{\varphi_3(-1)}\,. \tag{32}$$

Setzt man (11) und (14) ein, so ergibt sich

$$\left\{\begin{aligned} &\frac{e^{2\int_{y_0}^{-1}\sqrt{-i\alpha R(w-c)}\,dy} + i}{e^{2\int_{y_0}^{-1}\sqrt{-i\alpha R(w-c)}\,dy} - i}\sqrt{i\alpha R c} = -\frac{9}{2c} \\ &\qquad + \frac{\dfrac{\alpha^2}{c^2}\left[\displaystyle\int_0^{-1} dy\,(w-c)^2 + \alpha^2\cdots + \frac{i}{\alpha R}\cdots\right]}{1 + \alpha^2\displaystyle\int_0^{-1}\frac{dy}{(w-c)^2}\int_0^{y} dy\,(w-c)^2 + \alpha^4\cdots + \dfrac{i}{\alpha R}\cdots}\,. \end{aligned}\right. \tag{33}$$

Da $c$ sehr klein wird, nehmen wir in erster Näherung $w$ von $o$ bis $c$ als linear an: $w \sim 2(y+1)$. Dann wird

$$\int_{y_0}^{-1}\sqrt{c-w}\,dy = -\frac{1}{3}c^{3/2}. \tag{34}$$

Setzen wir $z = \frac{1}{3} c^{3/2} \cdot (2 \alpha R)^{1/3}$, so entsteht aus (33)

$$\frac{e^{-(1+i)z} + i}{e^{-(1+i)z} - i} \cdot \frac{3z(1+i)}{2} = -\frac{9}{2} + \frac{\alpha^2}{c} \frac{\int\limits_0^{-1} dy (w-c)^2 + \dots}{1 + \alpha^2 \int \dots} . \tag{35}$$

Diese Gleichung ist zu (26) völlig analog. Uns interessiert vor allem der Grenzwert $R$ bzw. $z$, bei dem die labilen Schwingungen sich in stabile verwandeln, also der imaginäre Teil von $c$ gerade *Null* ist. Dieser Grenzwert $z$ wird natürlich noch von $\alpha$ abhängen. Wir nehmen also jetzt $c$ als *reell* an und erhalten dadurch den Grenzwert von $z$ bzw. $R$ als Funktion von $\alpha$. Den Minimalwert von $R$ auf dieser $R(\alpha)$-Kurve wird man als charakteristische Reynoldssche Zahl für das Parabelprofil ansprechen. Die Durchrechnung zeigt nun, daß man durch die Form (35) der Stabilitätsgleichung nur den oberen Teil der Kurve $R = R(\alpha)$ (in der Fig. 2 ausgezogen) erhält — was ja nach den Betrachtungen von § 6 zu erwarten war, daß man aber den unteren Teil der Kurve $R = R(\alpha)$ nur berechnen kann, wenn man für $\varphi_1$, $\varphi_2$ andere Näherungen [vgl. (19a)] als die asymptotischen Formeln (11) verwendet. Die kritische Reynoldssche Zahl bezeichnet eben gerade das Gebiet, in welchem die asymptotischen Formeln ihre Gültigkeit verlieren. Da dieser Umstand zu sehr komplizierten numerischen Rechnungen führen würde und wir (vgl. § 7) allgemein der hier charakterisierten Art von Labilität keine wesentliche physikalische Bedeutung beimessen können, haben wir zur Berechnung des unteren Teiles (in Fig. 1 gestrichelt) der Kurve $R = R(\alpha)$ rohe Schätzungen benutzt, die keinen Anspruch darauf machen können, quantitative Ergebnisse zu liefern. Das qualitative Verhalten der Kurve wird aber wohl richtig wiedergegeben. Wir entnehmen also aus der Fig. 2:

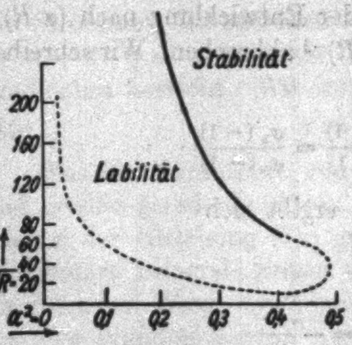


Fig. 2.

1. Es gibt sowohl einen Maximalwert von $\alpha$, wie einen Minimalwert von $R$, nach deren Über- bzw. Unterschreitung die Labilität aufhört.

2. Für einen *bestimmten* Wert von $R$ existiert sowohl ein *Maximal-* wie auch ein *Minimal*wert von $\alpha$; innerhalb dieser Werte herrscht *Labilität*, außerhalb *Stabilität*.

3. Der Maximalwert von $\alpha$ liegt etwa bei $\alpha = 0{,}7$ ($\alpha^2 = \frac{1}{2}$). Der Minimalwert von $R$ bei Größen der Ordnung $10^3$. Eine einigermaßen genaue Berechnung dieses Minimalwertes aus der Figur ist nicht möglich.

### § 7. Physikalische Diskussion der Resultate des Teiles I.

Fassen wir noch einmal ausführlich alle Ergebnisse zusammen, die wir für das Stabilitätsproblem gefunden haben. In erster Linie hat sich im Verlaufe der Rechnung gezeigt, daß man allgemein die Frage nach der Stabilität eines Profils bei reibender Flüssigkeit entscheiden kann, wenn man, wie Lord Rayleigh, den Grenzfall reibungsloser Flüssigkeit (Gleichung 8) behandelt. Profile, die dann, d. h. für $R = \infty$ labil sind, bleiben dies auch für hinreichend große endliche Werte von $R$ (§ 4) — wie dies wohl von vornherein zu erwarten war. Ebenso erweisen sich Profile, die im reibungslosen Falle *keiner* Schwingungen fähig sind, als *stabil* (§ 4) und Profile, die bei der Untersuchung durch Gleichung (8) *ungedämpfte* Schwingungen zulassen, im allgemeinen als *labil* (§ 5). Dieser letztere Fall ist offenbar der einzige, der physikalisch gegenüber der reibungslosen Hydrodynamik etwas Neues bedeutet. Wir müssen aber hervorheben, daß er, entgegen dem, was man aus Rayleighs Arbeiten zunächst schließen möchte, einen *Ausnahmefall* darstellt. Wenn man von den Möglichkeiten $w(+1) = w(-1)$, $w'_{\text{Rand}} = \infty$ (§ 5) absieht, so ist es für das Eintreten dieses Ausnahmefalls *notwendige* Bedingung, daß irgendwo in der Flüssigkeit $w'' = 0$ ist. Die von Rayleigh eingeführten geknickten, aus linearen Stücken bestehenden Profile gehören zu diesen Ausnahmeprofilen; hieraus ist aber nur zu schließen, daß eben gekrümmte Profile zum Zwecke der Stabilitätsuntersuchung *nicht* nach Rayleigh durch Polygone angenähert werden dürfen (S. 598). Auch für überall gekrümmte Profile ($w'' \neq 0$) findet man allerdings (§ 5) bei Benützung der Differentialgleichungen *mit* Reibungsgliedern eventuell Schwingungen, die für jeden Wert von $\alpha R$ gedämpft sind, bei denen aber im Limes $R = \infty$ der Betrag der Dämpfung wie $(\alpha R)^{-1/3}$ gegen *Null* geht; man hat also auch hier für $R = \infty$ ungedämpfte Schwingungen. Diese Schwingungswurzeln gehen aber *verloren*, wenn man die vereinfachte Differentialgleichung (8) ohne Reibungsglieder zugrunde legt. Insofern liegt also auch hier *keine* Ausnahme der Regel vor, nach welcher dann, wenn die reibungslose Gleichung (8) *ungedämpfte* Schwingungen zuläßt, die Berücksichtigung der Reibung eine *Anfachung* ergibt. Die Möglichkeit ungedämpfter Schwingungen für die Gleichung (8) muß aber, wie oben gesagt, als Ausnahmefall betrachtet werden. Das Parabelprofil gehört zu diesen Ausnahmeprofilen (§ 6). Fragen wir bei den „labilen Profilen" weiter nach dem Wertebereich für $R$, innerhalb dessen Labilität stattfindet, so zeigt sich, daß *auf „kritische Reynoldssche Zahlen" auch im allgemeinen nur Profile der letzten Klasse führen können, d. h. nur solche, die ohne Reibung ungedämpfte Schwingungen zulassen. Von diesen lieferten aber die Rayleighschen „geknickten Profile" dennoch keine* (vgl. auch S. 601, Anm. 1) *kritische Reynoldssche Zahl.* Bei diesen gibt es nämlich wohl einen Minimalwert von $\alpha R$, nicht aber einen Maximalwert von $\alpha$, also auch keinen Minimalwert von $R$ für die Labilität (§ 6). *Nur diejenigen Profile der letzen Klasse, bei denen im reibungslosen Falle nur ein bestimmter Wert von $\alpha$ auf ungedämpfte Schwingungen führt* (z. B. die Typen $w'' = 0$ für $w = c$), $w(+1) = w(-1)$, *ergeben einen Maximalwert von $\alpha$ und einen Minimalwert von $\alpha R$, also auch einen Minimalwert für $R$.* Für einen bestimmten Wert von $R$ gibt es daher bei diesen Profilen sowohl einen *Maximal-* wie einen *Minimalwert* von $\alpha$ für die labilen Schwingungen. Alle diese Resultate sind in Übereinstimmung mit den bisherigen Stabilitätsuntersuchungen hydrodynamischer Profile.[1])

Es fragt sich jetzt, wie sich experimentell diese mathematischen Resultate äußern werden. Es erscheint verwunderlich, daß sich empirisch die stabilen (z. B. das Couettesche[2])) und die labilen (z. B. das Poiseuillesche) Profile ganz gleich verhalten. Oberhalb einer bestimmten Reynoldsschen Zahl tritt bei hinreichenden Störungen Turbulenz ein; macht man die Störungen möglichst klein, so läßt sich das Laminarprofil bei beliebig hohen Reynoldsschen Zahlen erhalten. Besonders die letztere Tatsache, die von Ekman (a. a. O.) am Parabelprofil geprüft worden ist, scheint bei den labilen Profilen im Widerspruch zur Theorie zu stehen. Es ist aber leicht zu erkennen, daß dieser Widerspruch nur scheinbar ist.[1]) Je kleiner nämlich die äußeren Störungen sind, um so länger dauert es (besonders bei hohen Reynoldsschen Zahlen, da die Anfachung von der Ordnung $(\alpha R)^{-1/3}$ ist (vgl. § 5), bis sie die Bewegung merklich beeinflussen; bei der Strömung in Rohren wird man also diesen Zeitpunkt immer so weit hinausschieben können, daß die betreffende Flüssigkeitsmenge, um deren Stabilität es sich handelt, das Rohr schon wieder verlassen hat, wenn ihre Labilität in Erscheinung tritt. Die von uns berechnete Reynoldssche Zahl könnte also nur an in sich geschlossenen Rohren geprüft werden, bei denen immer dieselbe Flüssigkeitsmenge strömt.[2]) Die Versuche von Schiller (a. a. O.) andererseits, durch die gezeigt wird, daß es unterhalb einer bestimmten Reynoldsschen Zahl *nur* Laminarbewegung gibt, können durch Stabilitätsuntersuchungen überhaupt nicht erfaßt werden, da man hier gar nicht als ursprüngliche Bewegung die laminare hat, sondern da es sich nur um die Existenz oder Nichtexistenz einer turbulenten Bewegungsform dabei handelt. Jedenfalls ist aus allen diesen Betrachtungen nur zu schließen, daß sich durch Stabilitätsbetrachtungen allein das Turbulenzproblem eben durchaus *nicht* lösen läßt.

---

[1]) Vgl. die in der Einleitung zitierten Arbeiten.

[2]) Vgl. jedoch hierzu die interessanten Stabilitätsuntersuchungen der Couetteschen Bewegung gegen dreidimensionale Störungen. G. J. Taylor, Stability of a viscous liquid contained between two rotating cylinders. Phil. Transact. of the Royal Society London **223.** S. 289–343. 1922.

Immerhin können uns die vorhergehenden Untersuchungen auch für das eigentliche Ziel, die Berechnung der turbulenten

---

[1]) Auf diese Möglichkeit, die Ekmanschen Versuche als eine Art Anlaufeffekt aufzufassen, hat mich Hr. Professor Prandtl hingewiesen, dem ich hierfür und für viele andere wertvolle Hinweise an dieser Stelle den herzlichsten Dank aussprechen möchte.

[2]) Vielleicht sind aber die Störungen der Stabilität, die Ruckes a. a. O. bei ziemlich kleinen Reynoldsschen Zahlen beobachtet, durch die Labilität nach § 7 hervorgerufen. Dies wäre dann sehr wohl denkbar, wenn die kritische Reynoldssche Zahl nach §7 unter derjenigen liegt, bei welcher zum ersten Male Turbulenz (vgl. Teil II) möglich ist.

Bewegung, wesentliche qualitative Ergebnisse liefern. Wenn wir nämlich die turbulente Bewegung auffassen als eine bestimmte Grundströmung mit überlagerten *ungedämpften* Schwingungen, so können wir aus unseren Rechnungen schließen, daß der Minimalwert $R$, für den dieser Bewegungstypus möglich ist, wahrscheinlich ebenfalls bei Werten der Größenordnung $10^3$ liegt; daß die Wellenlänge der ungedämpften Schwingungen bei $2\pi\, h/2$, nämlich $\alpha$ bei Werten der Ordnung 1 liegt und daß $\alpha$ für ein gegebenes $R$ zwischen bestimmte, eventuell sehr enge Grenzen eingeschlossen ist; daß ferner diese Schwingungen, wie aus der Kleinheit von $w\,(+1) - c$ zu schließen ist, den Charakter einer Wandstörung haben. Diese qualitativen Ergebnisse sind von der speziellen Form der Grundströmung ganz unabhängig. Über solche qualitativen Anhaltspunkte hinaus aber liefern die bisherigen Rechnungen nichts, was uns der eigentlichen Lösung des Turbulenzproblems näherbrächte.

## II. Teil: **Die turbulente Bewegung.**

### § 1. **Formulierung des mathematischen Problems.**

Diejenige Reynoldssche Zahl, die man für gewöhnlich als die „kritische" bezeichnet, die z. B. in den Versuchen von Schiller gemessen wird und die den Eintritt der Turbulenz bei hinreichend großen Störungen angibt, hat mit Stabilitätsfragen und mit der Laminarströmung nichts zu tun; sie ist durchaus eine charakteristische Konstante der *turbulenten* Bewegung. Ebenso lassen das Blasiussche Widerstandsgesetz und die aus ihm abgeleitete bekannte Folgerung, daß die turbulente Geschwindigkeit in der Nähe einer Wand mit der $^1/_7$ ten Potenz der Wandentfernung anwächst, deutlich erkennen, daß die sogenannte „turbulente" Bewegung ihre eigenen wohl definierten Gesetzmäßigkeiten hat und daß sie eine zweite mögliche Bewegungsform der reibenden Flüssigkeiten darstellt. Zur Lösung des Turbulenzproblems kann man also nur versuchen die turbulente Bewegung ihrer Undefiniertheit zu entkleiden und sie soweit zu idealisieren, bis sie der mathematischen Analyse durch die Stokesschen Gleichungen zugänglich wird.

Das „Turbulenzproblem" der Hydrodynamik ist ein Problem der energetischen, nicht der dynamischen Stabilität. Es gibt zwei verschiedene Bewegungsformen der reibenden

Flüssigkeit, von denen jede einen bestimmten Wertebereich der Reynoldsschen Zahl besitzt, innerhalb dessen sie möglich ist. Die Laminarströmung ist möglich von $R = 0$ bis $R = \infty$, wird aber unter Umständen oberhalb eines bestimmten Wertes von $R$ dynamisch labil. Die turbulente Bewegung dagegen existiert erst oberhalb eines bestimmten kritischen Wertes von $R$, ist dann aber immer[1]) energetisch stabiler als die Laminarbewegung. In demjenigen Bereich von $R$, in welchem beide Bewegungsformen möglich sind, kann man daher stets die Flüssigkeit aus dem laminaren Zustand durch hinreichend große Störungen, in den turbulenten Zustand „herunterfallen" lassen.

Um die turbulente Bewegung näherungsweise mathematisch behandeln zu können, fassen wir wieder die Strömung zwischen zwei parallelen Wänden ins Auge und machen zunächst folgende Annahmen[2]): Die Strömung soll a) um die $X$-Achse symmetrisch, die begrenzenden Wände in Ruhe sein; sie soll b) periodisch in der $X$-Richtung mit der Periode $2\pi/\alpha$[3]) und c) periodisch in der Zeit mit der Periode $2\pi/\beta$ sein. d) Alle Störungen sollen sich mit der Geschwindigkeit $\beta/\alpha$ relativ zur $X$-Achse fortpflanzen, d. h. wenn wir die Bewegung in eine Fourierreihe entwickeln, so sollen in den Exponenten von $e$ nur Vielfache von $i(\beta t - \alpha x)$ vorkommen.[4])

Die Fourierentwicklung der Stromfunktion soll also lauten:

$$(36)\left\{\begin{aligned} \psi = \varphi_0(y) + \varphi_1(y)\, e^{i(\beta t - \alpha x)} + \overline{\varphi_1(y)}\, e^{-i(\beta t - \alpha x)} \\ + \varphi_2(y)\, e^{2i(\beta t - \alpha x)} + \ldots \end{aligned}\right.$$

Die mathematische Aufgabe besteht dann in der Ermittelung der (nach a) ungeraden Funktionen $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2 \ldots$

---

[1]) Vgl. F. Noether, a. a. O.

[2]) Auch dieser Ansatz, der eine einfache Verallgemeinerung des Sommerfeldschen Stabilitätsansatzes darstellt, wurde zur Untersuchung der turbulenten Bewegung selbst von F. Noether: Zur Theorie der Turbulenz, Jahresber. d. deutsch. Math. Vereins **23**. S. 138. 1914 ohne weitergehende Folgerungen angegeben.

[3]) Zur Annahme eines *bestimmten* $\alpha$ berechtigt uns das Ergebnis von Teil I, daß $\alpha$ zwischen bestimmte Grenzen eingeschlossen ist, die insbesondere in der Nähe des Minimalwertes von $R$ sehr eng sind.

[4]) Wir brauchen nicht hervorzuheben, daß die wirklichen Bewegungsvorgänge zweifellos viel komplizierter sind; trotzdem kann man wohl erwarten, daß diese Ansätze qualitative Aussagen über die Turbulenz gestatten.

($\bar\varphi_1$, $\bar\varphi_2$ . . . konjugiert zu $\varphi_1$, $\varphi_2$). Der Grad der Konvergenz der Reihe (36) ist zunächst völlig unbekannt, die Konvergenzfrage kann erst entschieden werden nach der Berechnung von $\varphi_0$, $\varphi_1$ . . . Wollen wir die Genauigkeit bis zur $n^{\text{ten}}$ Näherung treiben, d. h. wollen wir $\varphi_0 \ldots \varphi_n$ berechnen, so bekommen wir offenbar $(n+1)$ simultane Differentialgleichungen für die $(n+1)$ unbekannten Funktionen $\varphi_0 \ldots \varphi_n$. Im folgenden werden wir teils der ersten, teils der zweiten Näherung bedürfen. Wir gehen also mit dem Ansatz (36) in Gleichung (4) ein, vergleichen beiderseits die Koeffizienten der periodischen Funktionen und brechen mit dem Gliede $e^{2i(\beta t - \alpha x)}$ und daher mit $\varphi_2$, $\bar\varphi_2$ ab. Für $\varphi_0'$ schreiben wir (wie in (6) für $\Phi'$) $w$. So entstehen drei simultane Differentialgleichungen (die gleichzeitig entstehenden konjugierten Gleichungen brauchen wir nicht hinzuschreiben):

$$(37)\quad \left\{\begin{aligned}
&\frac{d^2}{dy^2}\left[(\varphi_1'\bar\varphi_1 - \bar\varphi_1'\varphi_1) + 2(\varphi_2'\bar\varphi_2 - \bar\varphi_2'\varphi_2)\right] = \frac{i}{\alpha R}w'',\\
&(\varphi_1'' - \alpha^2\varphi_1)\left(w - \frac{\beta}{\alpha}\right) - \varphi_1 w'' - \varphi_2'(\bar\varphi_1'' - \alpha^2\bar\varphi_1)\\
&\qquad - 2\varphi_2(\bar\varphi_1''' - \alpha^2\bar\varphi_1') + 2\bar\varphi_1'(\varphi_2'' - 4\alpha^2\varphi_2)\\
&\qquad\qquad + \bar\varphi_1(\varphi_2''' - 4\alpha^2\varphi_2')\\
&\qquad\qquad = \frac{i}{\alpha R}(\varphi_1'''' - 2\alpha^2\varphi_1'' + \alpha^4\varphi_1),\\
&(\varphi_2'' - 4\alpha^2\varphi_2)\left(w - \frac{\beta}{\alpha}\right) - w''\varphi_2 + \frac{1}{2}(\varphi_1'\varphi_1'' - \varphi_1\varphi_1''')\\
&\qquad\qquad = \frac{i}{2\alpha R}(\varphi_2'''' - 8\alpha^2\varphi_2'' + 16\alpha^4\varphi_2).
\end{aligned}\right.$$

Von diesen Gleichungen läßt sich die erste zweimal integrieren und liefert:

$$(37\text{a})\quad \varphi_1'\bar\varphi_1 - \bar\varphi_1'\varphi_1 + 2(\bar\varphi_2\varphi_2' - \bar\varphi_2'\varphi_2) = \frac{i}{\alpha R}(w' - C - C_1 y).$$

$C$ und $C_1$ bedeuten willkürliche Integrationskonstanten.

Da die linke Seite von (37a) und $w$ nach Forderung (a) ungerade in $y$ sind, so muß in unserem Falle $C$ verschwinden.

Gehen wir von der zweiten auf die erste Näherung zurück, so reduziert sich unser Gleichungssystem auf zwei simultane Differentialgleichungen für $w$ und $\varphi_1$:

$$(38)\quad \begin{cases} \varphi_1{}'\bar{\varphi}_1 - \bar{\varphi}_1{}'\varphi_1 = \dfrac{i}{\alpha R}(w' - C_1 y), \\ (\varphi_1{}'' - \alpha^2\varphi_1)\left(w - \dfrac{\beta}{\alpha}\right) - w''\varphi_1 = \dfrac{i}{\alpha R}(\varphi_1{}'''' - 2\alpha^2\varphi_1{}'' \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + \alpha^4\varphi_1). \end{cases}$$

Einschaltungsweise wollen wir uns jetzt überlegen, was an Stelle von (38) tritt, wenn wir nicht eine um die $X$-Achse symmetrische Strömung (Forderung a), d. h. die Strömung einer Flüssigkeit unter Druckgefälle zwischen zwei ruhenden Wänden, sondern eine um die $X$-Achse antisymmetrische Strömung (d. h. Strömung zwischen zwei relativ zueinander bewegten Wänden ohne Druckgefälle wie beim Couetteschen Fall) betrachten. Forderung (*b*) und (*c*) sollen bestehen bleiben. Der Ansatz (36) wird dann nicht mehr genügen, da $\varphi_1$, $\varphi_2$ usw. bei beliebigem $\beta/\alpha$ keine geraden Funktionen mehr sind; wir müssen, um das ganze Strömungsbild ungerade zu erhalten, auch noch die symmetrischen Schwingungen der Form $e^{i(-\beta t - \alpha x)}$ in den Ansatz für $\psi$ aufnehmen d. h. $\psi$ muß beginnen mit den Gliedern

$$\varphi_0 + \varphi_1(y)e^{i(\beta t - \alpha x)} + \varphi_1(-y)\,e^{-i(\beta t + \alpha x)} + \overline{\varphi_1(y)}\,e^{-i(\beta t - \alpha x)} + \ldots$$

Das hat zur Folge, daß in $\psi$ schließlich alle Glieder der Form $e^{i(m\beta t - n\alpha x)}$ auftreten (Wegfallen der Forderung (*d*)).

An Stelle von (38) ergibt sich:

$$(39)\quad \begin{cases} \overline{\varphi_1(y)}\,\varphi_1(y)' - \overline{\varphi_1(y)'}\,\varphi_1(y) + \overline{\varphi_1(-y)}\,\varphi_1(-y)' \\ \qquad\qquad\qquad - \overline{\varphi_1(-y)'}\,\varphi_1(-y) = \dfrac{i}{\alpha R}(w' - C), \\ (\varphi_1{}'' - \alpha^2\varphi_1)\left(w - \dfrac{\beta}{\alpha}\right) - w''\varphi_1 = \dfrac{i}{\alpha R}(\varphi_1{}'''' - 2\alpha^2\varphi_1{}'' \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + \alpha^4\varphi_1). \end{cases}$$

Die beiden Gleichungen des Systems (38) bzw. (39) haben eine einfache anschauliche Bedeutung.

Die zweite Gleichung ist nichts anderes, als unsere frühere „Stabilitätsgleichung" (7), welche die Amplitude der einer Grundströmung $w$ überlagerten Schwingung bestimmt und die Grundlage für unsere Untersuchungen im Teil I bildete. Die erste

Gleichung aber stellt den Impulssatz dar. Die linke Seite dieser Gleichung gibt nämlich im wesentlichen den durch die turbulente Wirbelung im Mittel übertragenen Impuls an[1]), das Glied mit $w'$ rechts stellt die laminare Impulsübertragung dar, die Konstante $C$ bzw. $C_1 y$ ist die „Konstante“ des Impulssatzes.

An den Wänden ist wegen der Grenzbedingungen $\varphi_1 = \varphi_1' = 0$. Also ist dort $w' = C$ bzw. $= C_1 y_{\text{Wand}}$; an den Wänden überwiegt also der laminare Impulstransport den turbulenten, $w'_{\text{Wand}}$ wird im allgemeinen sehr groß sein (vgl. den nächsten Paragraphen). In der Kanalmitte aber, d. h. im ganzen Kanal außerhalb der unmittelbaren Wandnähe, ist $w'$ von der Größenordnung 1, also sehr klein gegen $C$ bzw. $C_1 y$. Hier wird daher der turbulente Impulstransport den laminaren völlig überwiegen.

Der Bauart der Systeme (38) und (39) entspricht es, daß wir eine triviale Lösung derselben sofort angeben können, nämlich

$$\varphi_1 = 0, \qquad w' = C \quad \text{bzw.} \quad w' = C_1 y,$$

d. h. wir kommen so zur Laminarbewegung zurück.

Unser Ziel muß es jetzt sein, über die nichttrivialen Lösungen von (38) und (39) bestimmte Resultate zu erhalten.

## § 2. Die turbulente Bewegung in Wandnähe und das Widerstandsgesetz.

Das wichtigste Ergebnis über das Verhalten von $w$ in unmittelbarer Nähe der Wände ist das von v. Kármán (a. a. O.) durch Dimensionsbetrachtungen aus dem Blasiusschen Widerstandsgesetz abgeleitete Gesetz, daß $w$ in der Nähe einer Wand wie $\eta^{1/7}$ anwächst (wenn $\eta$ die Entfernung von der Wand darstellt). Wir wiederholen kurz den Kármánschen Gedankengang, da wir uns dadurch allgemein darüber orien-

---

[1] Wir meinen hier den mittleren Impuls in der $X$-Richtung, der bei unserem Problem in der $Y$-Richtung übertragen wird. Der Impuls in der $X$-Richtung ist im wesentlichen gleich $u$, die Geschwindigkeit des den Impuls tragenden Teilchens in der $Y$-Richtung ist $v$, also der in der Zeiteinheit übertragene Impuls $u \cdot v$, im Mittel $\overline{u \cdot v}$, was im Falle (36) ergibt:

$$\overline{u \cdot v} = -i\alpha\,(\Phi_1 \varphi_1' - \Phi_1' \varphi_1).$$

tieren können, was wir — auch ohne das Blasiussche Gesetz zu kennen — für das Verhalten von $w$ in Wandnähe zu erwarten haben.

Die an einer Wand angreifende Schubspannung $\tau$ (d. h. also der Widerstand) muß sich, wie aus Dimensionsbetrachtungen leicht zu ersehen ist, darstellen lassen in der Form:

$$\tau = \varkappa \cdot \mu \cdot \frac{U}{h} \cdot f(R),$$

wo $\varkappa$ eine bestimmte dimensionslose Konstante bedeutet.

Wenn wir speziell ein Potenzgesetz annehmen, so ist

$$\tau = \varkappa \cdot \mu \cdot \frac{U}{h} \cdot R^{\xi} = \varkappa \cdot \mu \cdot \frac{U}{h} \cdot \left(\frac{U \cdot h \cdot \varrho}{\mu}\right)^{\xi}. \tag{40}$$

Aus (40) folgt umgekehrt:

$$U = \left[\frac{\tau}{\varkappa} \cdot \left(\frac{h}{\mu}\right)^{1-\xi} \cdot \varrho^{-\xi}\right]^{\frac{1}{1+\xi}}.$$

Die Geschwindigkeitsverteilung in Wandnähe muß sich dann durch eine Gleichung der Form darstellen:

$$w = \frac{1}{U}\left[\tau \cdot \varrho^{-\xi}\left(\frac{h}{\mu}\right)^{1-\xi}\right]^{\frac{1}{1+\xi}} f\left(\frac{\eta}{h}\right)$$

($w$ ist hier wieder [vgl. (1) und (6)] dimensionslos gewählt und enthält daher $U$ im Nenner, $\eta$ bedeutet den Abstand von der Wand).

Nehmen wir wieder in 1. Näherung ein Potenzgesetz an ($\sigma$ sei eine dimensionslose Konstante):

$$w = \frac{\sigma}{U}\left[\tau\, \varrho^{-\xi} \cdot \left(\frac{h}{\mu}\right)^{1-\xi}\right]^{\frac{1}{1+\xi}} \left(\frac{\eta}{h}\right)^{\varepsilon}.$$

Fordert man jetzt, daß die Geschwindigkeitsverteilung in unmittelbarer Nähe der Wand nur von $\tau$, $\mu$, $\varrho$, nicht aber von $h$ abhängen soll, was physikalisch sehr plausibel ist, so folgt:

$$\frac{1-\xi}{1+\xi} = \varepsilon. \tag{41}$$

Für $\xi = \frac{3}{4}$, wie es dem Blasiusschen Gesetze entspricht, ergibt sich also $\varepsilon = \frac{1}{7}$.

Um uns über die physikalische Bedeutung dieses Resultats klar zu werden, bemerken wir: $w \sim \eta^{1/7}$ bedeutet, daß $w' = dw/d\eta$ am Rande unendlich ist, daß also $w$ sich unendlich an die Wand anschmiegt. Nun ist es aber klar, daß in Wirklichkeit $w'$ an der Wand nicht unendlich sein kann, denn $w'$ bedeutet ja gerade im wesentlichen die Schubspannung an der Wand und ist daher nach (40) bis auf einen von $R$ unabhängigen Zahlenfaktor gleich $R^{\frac{3}{4}}$ zu setzen.

$$w'_{\mathrm{Rand}} \sim R^{\frac{3}{4}}. \tag{42}$$

$w'$ an der Wand ist also bei den uns interessierenden großen Werten von $R$ sehr groß. Die Geschwindigkeitsverteilung $w \sim \eta^{1/7}$ wird ihrer Ableitung entsprechend nur im Grenzfall unendlich großen Wandabstandes oder reibungsloser Flüssigkeit ($R = \infty$) in Strenge gültig sein. Noch einfacher läßt sich dieser Sachverhalt überblicken, wenn wir das gefundene Gesetz $w \sim \eta^{1/7}$ in der Form schreiben $\eta \sim w^7$. Aus der Tatsache endlicher Schubspannung wissen wir, daß das erste Glied der Potenzentwicklung $\eta(w)$ von der Form $\gamma_1 w$ sein muß. Dieses Glied ist aber sehr klein, nämlich im wesentlichen gleich dem reziproken Werte von $w'$, also von der Ordnung $R^{-\frac{3}{4}}$ (vgl. 42).

Die Meinung des abgeleiteten Gesetzes $w \sim \eta^{1/7}$ ist also offenbar die, daß die Reihenentwicklung von $\eta(w)$ anfangen soll mit den Gliedern

$$\eta = \gamma_1 w + \gamma_7 w^7 + \ldots \tag{43}$$

wo $\gamma_1$ außerordentlich klein ist, und daß daher das erste Glied $\gamma_1 w$ für einigermaßen große Werte von $w$ gegen das zweite $\gamma_7 w^7$ gestrichen werden kann.

Nach den vorhergehenden Darlegungen erwarten wir unabhängig von der Gültigkeit des $\frac{1}{7}$-Gesetzes für das Aussehen der Grundströmung der turbulenten Bewegung in der Mitte kleine Krümmungen, in Wandnähe Anschmiegen der Grundströmung an die Wände.

Für ein solches Profil gelten die Untersuchungen des Teiles I nicht unmittelbar, denn wir haben dort $w'$, $w''$ usw. als endlich vorausgesetzt. Doch lassen sich diese Untersuchungen leicht auf solche Profile wie das hier vorkommende verallgemeinern (vgl. § 5, S. 597). Insbesondere wird die Lösung der reduzierten Gleichung (8) (also $\lim R = \infty$) mit Befriedigung der Grenzbedingungen hier besonders einfach; das soeben charakterisierte Profil gehört nach § 5, S. 597 zu den „schwingungsfähigen", es existiert eine Lösung von (28) mit reellem $c$; dies ist außerordentlich wichtig, zeigt es doch, daß die „turbulenten Profile“ immer „labil“ sind nach § 5, oder anders ausgedrückt, daß gerade die Abweichung (42) vom laminaren Widerstandsgesetz die Möglichkeit eines „labilen“ Profils, also der Turbulenz gibt.

Die Lösung von (28) heißt für $\alpha = 0$

$$\varphi = [w - w(+1)] \int\limits_{-1}^{y} \frac{dy}{[w - w(+1)]^2}\,. \tag{44}$$

Daß $\varphi$ für $y = -1$ Null wird, haben wir durch Wahl der unteren Grenze des Integrals erreicht; daß es aber auch für $y = +1$ Null wird, wegen der Wahl $c = w(+1)$ ist leicht zu sehen aus folgender Umformung:

$$\varphi = [w - w(+1)] \int\limits_{w(-1)}^{w} \frac{dw}{[w - w(+1)]^2 \cdot w'}\,.$$

Das Integral der rechten Seite wird nämlich im Punkte $w = w(+1)$ von *niedrigerer* Ordnung unendlich als $\frac{1}{w - w(+1)}$, da $w'$ dort (im Limes $R = \infty$) unendlich wird. Also ist $\varphi_1 = 0$ für $y = +1$. Durch (44) haben wir im Limes reibungsloser Flüssigkeit die Amplitude der turbulenten Schwingungen dargestellt und aus den Grenzbedingungen den Wert für $\beta/\alpha$, nämlich $\beta/\alpha = w(+1)$ abgeleitet. Es ist aber selbstverständlich, daß auch die zu (44) symmetrische Lösung

$$\varphi = [w - w(-1)] \int\limits_{+1}^{y} \frac{dy}{[w - w(-1)]^2} \tag{44a}$$

den Grenzbedingungen genügt; also gilt hier $c = w(-1)$. Bei der Couetteschen Anordnung schließen wir daher aus (44) und (44a), daß zwei zueinander symmetrische Schwingungssyteme existieren, deren Wellengeschwindigkeit bzw. mit den Geschwindigkeiten der beiden Wände ($w(+1)$ und $w(-1)$) übereinstimmen.

Für die symmetrische Strömung zwischen zwei *ruhenden* Wänden dagegen ist $w(+1) = w(-1) = 0$. Aus (44) und (44a) schließen wir dann, daß jedes Integral der Form

$$\varphi = w \int \frac{dy}{w^2}$$

den Grenzbedingungen genügt. Aus der Forderung (a), daß

$\varphi$ ungerade sein soll, ergibt sich aber, daß wir als untere Grenze des Integrals $\int \frac{dy}{w^2}$ $y = 0$ wählen müssen; also

$$\varphi = w \int_0^y \frac{dy}{w^2}. \tag{44b}$$

Im Falle symmetrischer Strömung gilt also insbesondere für $\beta/\alpha$:

$$w(+1) = w(-1) = \frac{\beta}{\alpha} = 0. \tag{44c}$$

Von der turbulenten Grundströmung interessiert uns zunächst am meisten die Art der Singularität derselben an den Wänden, also wenn wir annehmen $w \sim \eta^{\varepsilon}$, der Exponent $\varepsilon$. Wir wollen zu zeigen versuchen, daß aus den Differentialgleichungen (38) bzw. (39) im Limes $R = \infty$ wenigstens in unmittelbarer Wandnähe tatsächlich ein solches Potenzgesetz mit dem Exponenten $\varepsilon = \frac{1}{7}$ folgt. Dabei ist allerdings der Konvergenzbereich der benutzten Potenzreihen nicht sicher gestellt, so daß die Schlüsse, soweit sie auf die Gestalt des Profils in einigem Abstand von der Wand angewendet werden, unsicher sind. Wir entwickeln $\varphi_1$ und $w$ in der Umgebung von $\eta = 0$ nach ganzen und positiven Potenzen von $\eta$ — dies ist möglich für jedes endliche — und dann umgekehrt $\eta$ nach ganzen Potenzen von $w$. So werden wir direkt zu der Formel (43) für $\eta(w)$ geführt.

Wir behaupten — und dies ist das wichtigste Resultat, das wir später brauchen —$\varphi_1$ läßt sich in 1. Näherung darstellen durch eine Reihe der Form

$$\varphi_1 = \alpha_2 \eta^2 + \alpha_5 \eta^5 + \alpha_8 \eta^8 + \dots,$$

wo $\alpha_2, \alpha_8 \dots$ reelle, $\alpha_5, \alpha_{11} \dots$ rein imaginäre Konstanten sind; ferner ist $w$ von der Form:

$$w = \beta_1 \eta + \beta_7 \eta^7 + \dots \tag{45}$$

Diese Behauptung läßt sich für die Differentialgleichungen (38) direkt durch Ansatz von $\varphi$ und $w$ mit unbestimmten Koeffizienten beweisen, wenn die Glieder $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ und $\beta_0, \beta_1$ gegeben sind. Suchen wir also vorerst diese Glieder zu bestimmen. Zunächst muß $\varphi_1$ und $\varphi_1'$ für $\eta = 0$ wegen der Grenzbedingungen Null sein, also fängt die Reihe für $\varphi_1$ mit $\alpha_2 \eta^2$ an ($\alpha_0 = \alpha_1 = 0$). Daß ferner das folgende Glied $\alpha_3 \eta^3$

wegfällt, d. h. sehr klein wird gegen die übrigen Glieder, können wir nachträglich verifizieren. Einschaltungsweise wollen wir hier zu diesem Zwecke durch einmalige näherungsweise Integration der zweiten Gleichung (38) beweisen, daß $\alpha_3$ von der Größenordnung $\alpha R$ wird. Für $\alpha^2 = 0$ lautet Gleichung (38)

$$\varphi_1''\left(w - \frac{\beta}{\alpha}\right) - \varphi_1 w'' = \frac{i}{\alpha R}\varphi_1'''',$$

woraus folgt:

$$\varphi_1'\left(w - \frac{\beta}{\alpha}\right) - \varphi_1 w' = \frac{i}{\alpha R}\varphi_1''' + A. \tag{46}$$

Die Konstante $A$ ist hierin von derselben Größenordnung, wie die linke Seite von (46) in der Mitte des Kanals, also höchstens von der Größenordnung 1 (vgl. I, § 2). $\varphi_1'''$ am Rande ist daher wegen der Grenzbedingungen von der Ordnung $\alpha R$. Dasselbe gilt für $\alpha_3$.

Nehmen wir also einstweilen $\alpha_3$ als klein an und suchen dies später zu rechtfertigen. Von den Konstanten $\beta_0$, $\beta_1$ ist die erste $\beta_0$ wegen Forderung (a) § 1 gleich Null.

Die Konstanten $\alpha_2$ und $\beta_1$ sind zunächst willkürlich[1]) und wir haben auch keine Möglichkeit, sie aus der Lösung der Differentialgleichungen (38) und (39) in Wandnähe abzuleiten. Diese Möglichkeit bestände erst, wenn es uns gelänge, die Lösung (45) analytisch bis zur anderen Wand fortzusetzen. Diese Aufgabe jedoch ist mathematisch außerordentlich kompliziert, schon deswegen, weil, wie sich zeigen wird, die vereinfachten Gleichungen (38), (39) nicht ausreichen, um $\varphi_1$ und $w$ in der Mitte des Kanals zu bestimmen. Obwohl wir demnach auf die Lösung dieser Aufgabe verzichten müssen, können wir doch erwarten, daß wir durch die bloße Entwicklung von $\varphi_1$ und $w$ in der Nähe *einer* Wand mit unbestimmten Koeffizienten $\alpha_2$, $\beta_1$ doch diejenigen qualitativen Eigenschaften von $w$ und $\varphi_1$ in Wandnähe erhalten können, die erfahrungsgemäß ganz unabhängig sind von dem Verhalten der Flüssigkeit in der Kanalmitte wie z. B. das Gesetz $w \sim \eta^{1/7}$.

---

[1] Wir wollen $\alpha_2$ als reell annehmen; dies bedeutet keine Beschränkung der Allgemeinheit, denn $\varphi_1$ ist nur bis auf einen Faktor der Form $e^{i\chi}$ bestimmt, da man in (36) den Anfangspunkt der Zeit beliebig wählen kann.

Gehen wir mit dem Ansatz:

$$\varphi_1 = \alpha_2 \eta^2 + \alpha_4 \eta^4 + \alpha_5 \eta^5 + \ldots$$
$$w = \beta_1 \eta + \beta_2 \eta^2 + \beta_3 \eta^3 + \ldots$$

in Gleichung (38) ein, wobei wir die zweite Gleichung durch (46) ersetzen. Wir nehmen also wieder $\alpha$ als sehr klein an, was hier nur bedeutet (vgl. I, § 2), daß die Wellenlänge der Schwingungen groß sein soll gegenüber der Grenzschichtdicke. Außerdem setzen wir nach (44c)

$$\frac{\beta}{\alpha} = 0.$$

Für die erste Gleichung (38) schreiben wir ferner

$$(47)\quad \left\{ \begin{aligned} -i\alpha R(\varphi_1'\bar{\varphi}_1 - \bar{\varphi}_1'\varphi_1) &= 2\alpha R(\varphi_{1i}'\varphi_{1r} - \varphi_{1i}\varphi_{1r}') \\ &= w' - C_1 y. \end{aligned} \right.$$

Hierin bedeutet $\varphi_{1r}$ den reellen, $\varphi_{1i}$ den imaginären Teil von $\varphi_1$.

Aus (46) und (47) folgen jetzt die Rekursionsformeln

$$(48)\quad n(n-1)(n-2)\alpha_n = -i\alpha R \sum_{s=2}^{n-2} s\,(n-2s)\,\alpha_{n-1-s}\,\beta_{s-1},$$

$$(49)\quad n\beta_n = 2\alpha R \sum_{s=2}^{n-2} s\,(n-2s)\,\alpha^i_{n-s}\,\beta^r_s\,;$$

$$\text{dazu}\quad \beta_1 = C_1 y_{\text{Rand}},$$
$$2\beta_2 = C_1.$$

Hierin bedeutet $\alpha_s^r$, $\alpha_s^i$ den reellen bzw. imaginären Teil von $\alpha_s$.

Aus (48) folgt zunächst

$$\alpha_4 = 0.$$

Aus (49) ergibt sich dann:

$$\beta_3 = \beta_4 = \beta_5 = \beta_6 = 0.$$

Auch $\beta_2$ können wir näherungsweise Null setzen.

Aus (49) folgt nämlich

$$\beta_2 = \frac{\beta_1}{2y_{\text{Rand}}};$$

das Glied $\beta_2 \eta^2$ ist also für sehr kleine $\eta$ gegen das erste Glied $\beta_1 \eta$ zu vernachlässigen; für größere $\eta$ aber überwiegen die höheren Glieder $\beta_7 \eta^7$ usw. völlig.

Nehmen wir also auch $\beta_2 = 0$ an und rechnen so die höheren Glieder der Reihen für $\beta_1$ und $w$ aus.

Es folgt

$$\alpha_5 = -i\alpha R \frac{\alpha_2 \beta_1}{3\cdot 4\cdot 5}; \quad \alpha_6 = \alpha_7 = 0; \quad \alpha_8 = -(\alpha R)^2 \frac{\alpha_2 \beta_1^2}{3\cdot 5\cdot 6\cdot 7\cdot 8};$$

$$\alpha_9 = \alpha_{10} = 0;$$

$$\alpha_{11} = -(\alpha R)^3 \left(\frac{\alpha_2^2 \beta_1}{2\cdot 7\cdot 9\cdot 10\cdot 11} - \frac{\alpha_2 \beta_1^3}{3\cdot 5\cdot 6\cdot 8\cdot 9\cdot 10\cdot 11}\right);$$

$$\alpha_{12} = \alpha_{13} = 0.$$

$$\beta_7 = -(\alpha R)^2 \frac{\alpha_2^2 \beta_1}{70}; \quad \beta_8 = \beta_9 = \beta_{10} = \beta_{11} = \beta_{12} = 0;$$

$$\beta_{13} = (\alpha R)^4 \left(\frac{\alpha_2^2 \beta_1^3}{5\cdot 5\cdot 6\cdot 8\cdot 11\cdot 13\cdot 14} - \frac{\alpha_2^4 \beta_1}{7\cdot 10\cdot 11\cdot 13}\right).$$

Die von uns behauptete Darstellung (45) für $w$ ist also bewiesen und es läßt sich leicht zeigen, daß auch von den weiteren Gliedern $\beta$ nur jedes sechste Glied einen endlichen Wert hat.

Für die Darstellung von $\eta$ als Potenzreihe nach $w$ folgt hieraus:

$$\eta = \gamma_1 w + \gamma_7 w^7 + \gamma_{13} w^{13} + \cdots$$

$$\gamma_1 = \frac{1}{\beta_1}, \qquad \gamma_7 = (\alpha R)^2 \frac{\alpha_2^2}{70\,\beta_1^7}, \tag{50}$$

$$\gamma_{13} = (\alpha R)^4 \left(\frac{\alpha_2^4 \cdot 3\cdot 3\cdot 17}{7\cdot 10\cdot 10\cdot 11\cdot 13\cdot \beta_1^{13}} - \frac{\alpha_2^2}{5\cdot 5\cdot 6\cdot 8\cdot 11\cdot 13\cdot 14\,\beta_1^{11}}\right).$$

Die Glieder $\gamma_2$ bis $\gamma_6$, $\gamma_8$ bis $\gamma_{12}$, $\gamma_{14}$ usw. sind alle gleich Null.[1])

Die Entwicklung (50) stimmt nun in der Tat völlig mit (43) überein und auch ohne Kenntnis der Konstanten $\alpha_2$ und $\beta_1$ scheinen wir so zu dem von Kármán halbempirisch abgeleiteten Gesetz $\eta \sim w^7$ zu gelangen. Die Koeffizienten $\gamma_1$ und $\gamma_7$ lassen sich jedoch nicht berechnen. Umgekehrt können wir vielleicht aus dem empirischen Befund für die Koeffizienten $\beta_1$ und $\alpha_2$ schließen, daß $\gamma_7$ von der Größenordnung 1, $\gamma_1$ von der Ordnung $(\alpha R)^{-3/4}$, also $\alpha_2 \sim (\alpha R)^{13/8}$ ist. Nachträglich bestätigen wir so auch unsere frühere Behauptung $\alpha_3 \eta < \alpha_2$. Fragt man sich nach der Größenordnung der Werte von $w$, für die das

---

[1]) Diese Potenzreihe $\eta(w)$ läßt sich natürlich auch direkt aus (46) und (47) ableiten, ohne den Umweg über die Reihe von $w(\eta)$, wenn $w$ als unabhängige Variable eingeführt wird. Doch sind die dazu nötigen Rechnungen etwas komplizierter.

3. Glied in (50) klein ist gegen das zweite, für die also das $w^7$-Profil wirklich gilt, so ergibt sich $w \sim \beta_1^{-1/8}$, also $\sim R^{-1/8}$. Aus den Differentialgleichungen (38) folgt nach alledem das Profil $w \sim \eta^{1/7}$ zunächst nur qualitativ; darüber, daß das $\frac{1}{7}$-Profil fast bis zur Kanalmitte hin beobachtet ist, geben unsere Rechnungen keinen Aufschluß. Das war jedoch auch nicht zu erwarten, denn die übrigen Konstanten, die in das Gesetz eingehen, hängen auch von dem Verhalten der Flüssigkeit an der gegenüberliegenden Wand ab.

Fassen wir einschaltungsweise noch einmal kurz zusammen, welche Vernachlässigungen wir bei der Ableitung von (50) aus (48) und (49) begangen haben und suchen dadurch zu bestimmen, mit welcher Genauigkeit die aus (50) gezogenen Schlüsse richtig sind. Zunächst haben wir das System (38) statt (37) benutzt, also Größen der Ordnung $\varphi_2/w$ gestrichen. Ferner haben wir $\alpha_3 = 0$, $\beta/\alpha = 0$, $\beta_2 = 0$ gesetzt und damit Größen der Ordnung

$$\frac{\alpha_3\,\eta}{\alpha_2}, \qquad \frac{\beta}{\alpha\, w}, \qquad \frac{\beta_2\,\eta}{\beta_1} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\beta_3}{\beta_1\,\eta^6}$$

vernachlässigt. Die Genauigkeit unserer Rechnungen wird durch das größte der hier vernachlässigten Glieder bestimmt sein. Einfache Größenordnungsbetrachtungen, die wir hier nicht durchführen, machen es wahrscheinlich, daß von diesen Gliedern $\varphi_2/w$ das größte ist, daß aber auch dieses Glied mit $R \to \infty$ gegen Null geht. Durch Wahl eines hinreichend großen Wertes für $R$ wird man also die Genauigkeit der aus (48),( 49) und (50) abgeleiteten Resultate beliebig weit treiben können.

Was das Blasiussche Widerstandsgesetz betrifft, so läßt sich dieses natürlich umgekehrt nach dem oben geschilderten Verfahren mittels Dimensionsbetrachtungen aus dem Gesetz $\eta \sim w^7$ herleiten, wenn man, wie geschehen, annimmt, daß das Verhalten von $w$ in Wandnähe von der Kanalbreite unabhängig ist. Die Frage aber, ob auch diese letztere physikalisch sehr plausible Annahme aus den Differentialgleichungen (38) bzw. (39) folgt, müssen wir aus den oben angegebenen Gründen (Unmöglichkeit der analytischen Fortsetzung) unbeantwortet lassen.

Eine bemerkenswerte direkte Folgerung über das Widerstandsgesetz können wir jedoch aus (38) und (39) durch Größenordnungsbetrachtungen ziehen. Im Kanal, die unmittelbare

Wandnähe und den Punkt $y = 0$ [vgl. u. (66)] ausgeschlossen, kann man nämlich statt der ersten Gleichung (38) wegen der Größe von $C_1$ schreiben (vgl. S. 612)

$$i\,\alpha\,R\,(\varphi_1{}'\,\bar{\varphi}_1 - \bar{\varphi}_1{}'\,\varphi_1) = C_1\,y. \tag{51}$$

Da nun die Amplitude $\varphi_1$ nicht mit $R \to \infty$ gegen unendlich gehen kann — dies würde allen unseren Rechnungen den physikalischen Sinn nehmen —, so folgt, daß $C_1$ höchstens groß von der Ordnung $\alpha\,R$ ist, daß also der Exponent $\xi$ von Gleichung (40) $< 1$ sein muß (was ja auch in gewisser Weise aus (41) hervorgeht). Daraus folgt [vgl. Gleichung (42) und (40)], daß das in der Hydraulik gewöhnlich angenommene Widerstandsgesetz $\tau = \mathrm{const} \cdot U^2$ eine obere Grenze für alle denkbaren Widerstandsgesetze der Turbulenz darstellt, die *unabhängig* ist *von der Wandbeschaffenheit*. Man kann vermutungsweise schließen, daß das Gesetz $\tau \sim U^{7/4}$ nur gültig ist für glatte Wände — nur für diese haben wir ja auch $\eta \sim w^7$ erhalten —, daß sich aber das Widerstandsgesetz für rauhe Wände immer mehr dem quadratischen annähert.1) Denn für rauhe Wände wird die Amplitude $\varphi_1$ von $R$ unabhängig und von der Größe der Wandstörungen sein — außerdem werden für rauhe Wände die Grenzbedingungen nicht mehr verursachen, daß $\varphi_1$ in erster Näherung reell ist, wie es der Gleichung (44) entspricht.

An den Schlüssen dieses Paragraphen ändert sich nichts, wenn man an Stelle der Differentialgleichungen (38) die Gleichungen (39) zugrunde legt.

### § 3. Die turbulente Bewegung außerhalb der unmittelbaren Wandnähe.

Für die Bewegung in der Kanalmitte ist es wesentlich, daß sich $\varphi_1$ hier aus denjenigen beiden Integralen von (7a) zusammensetzt, die schon bei der reibungslosen Flüssigkeit, also für Gleichung (8) auftreten (vgl. I, § 2). Die wichtigste hieraus folgende Eigenschaft von $\varphi_1$ ist die, daß es, bis auf Größen der Ordnung $\varphi_2$ und $(\alpha\,R)^{-1}$ der Bedingung

$$\varphi_1{}'\,\bar{\varphi}_1 - \bar{\varphi}_1{}'\,\varphi_1 = \mathrm{const.} \tag{52}$$

genügt.

---

1) Vgl. die genaueren Untersuchungen von v. **Kármán** a. a. O. und die experimentellen Untersuchungen von **Schiller**, dieselbe Zeitschrift **3.** S. 2. 1923.

Dies ergibt sich vermöge des Abelschen Satzes aus der Tatsache, daß, bis auf Größen der Ordnung $\varphi_2$ und $(\alpha R)^{-1}$ $\varphi_{1r}$ und $\varphi_{1i}$ (der reelle bzw. imaginäre Teil von $\varphi_1$) Lösungen der Differentialgleichung (8) sind.

Daraus ist zu schließen, daß die Gleichungen (38) bzw. (39) nicht ausreichen, um die Bewegung in der ganzen Kanalbreite festzulegen, daß wir vielmehr zu Gleichung (37) und zu dem ihr im Couetteschen Fall entsprechenden Gleichungssystem zurückgreifen müssen.

Dies bringt im allgemeinen eine Komplizierung der mathematischen Aufgabe mit sich. Nur im Couetteschen Fall läßt sich die Aufgabe verhältnismäßig leicht lösen, weil die erste Gleichung (39) bis auf Größen der Ordnung $w'/C$ also $(\alpha R)^{-3/4}$ und $\varphi_2^2$, vgl. (37), *mit Gleichung* (52) *übereinstimmt*. Während also Gleichung (52) ihrer Ableitung aus dem Abelschen Satz gemäß nur bis auf Größen der Ordnung $\varphi_2$ richtig ist, soll hier im Couetteschen Fall noch (39) bis auf Größen der Ordnung $\varphi_2^2$ gelten. Dieser Forderung wird Genüge geleistet, wenn wir setzen:

$$\varphi_2 = 0. \tag{53}$$

Diese Gleichung ist also als Lösung unserer zugrunde gelegten Differentialgleichung für den Couetteschen Fall anzusehen.

Aus (53) würde für $\varphi_1$ aus (37) folgen

$$\varphi_1''' \varphi_1 - \varphi_1'' \varphi_1 = 0. \tag{54}$$

Nun gilt für den Couetteschen Fall nicht das System (37), sondern ein komplizierteres, das wir hier nicht anschreiben wollen. Wir geben aber von ihm an, daß es ebenso wie (37) für $\varphi_2 = 0$ zur Lösung (54) führt und daher zum Ergebnis:

$$\varphi_1 = a\, e^{\gamma y} + b\, e^{-\gamma y} \tag{55}$$

Hier sind $a$, $b$, $\gamma$ irgendwelche komplexe Konstanten. Für $w$ folgt dann aus der 2. Gleichung (39) bzw. aus ihrer reduzierten Form (8):

$$w - c = a_1\, e^{\gamma_2 y} + b_1\, e^{\gamma_1 y}. \tag{56}$$

Da nun $w - c = 0$ sein soll an der einen Wand, da andererseits $w$ ungerade sein soll um $y = 0$, so folgt, daß $w$ einfach durch Nullwerden von $\gamma_1$ und geeignetes Wachsen von $a_1$ und $b_1$ zum linearen Profil ausarten muß.

*Wir erhalten also das wichtige Resultat, daß beim Couetteschen Fall das Grundprofil $w$ der turbulenten Bewegung in der ganzen Kanalbreite wesentlich linear verläuft* (— jedoch stark abweichend vom laminaren Profil; es wird viel flacher sein, als das laminare —) [*daß es sich aber* (vgl. II. § 2) *am Rand wieder wie $\eta^{1/7}$ an die Wände anschmiegt*].

Gehen wir nun zum komplizierteren Fall einer Strömung zwischen zwei ruhenden Wänden, also genau zum System (37) über. Zur Lösung müssen wir uns naturgemäß mit rohen Näherungen begnügen. Zunächst können wir in (37) die rechten Seiten aller drei Gleichungen, nämlich die Reibungsglieder, streichen — dies wird durch die Überlegungen von I, § 2 vollauf gerechtfertigt. Dann setzen wir [vgl. Gleichung (44c)] $\beta/\alpha = 0$.

Für $\varphi_1$ erhalten wir so an Stelle der zweiten Gleichung (37)

$$(57)\quad \left\{\begin{aligned} &\varphi_1'' w - w'' \varphi_1 - \alpha^2 w \varphi_1 - \varphi_2'(\bar\varphi_1'' - \alpha^2 \bar\varphi_1) - 2\varphi_2(\bar\varphi_1''' \\ &\quad - \alpha^2 \bar\varphi_1') + 2\bar\varphi_1'(\varphi_2'' - 4\alpha^2\varphi_2) + \bar\varphi_1(\varphi_2''' - 4\alpha^2\varphi_2') = 0. \end{aligned}\right.$$

Entwickeln wir $\varphi_1$ als Lösung der Gleichung (57) noch Potenzen von $\alpha^2$ einerseits, von $\varphi_2$ andererseits, bemerken ferner, daß $\varphi_1$ ungerade sein soll (vgl. 44b) und schreiben $\varphi_1 = \varphi_{10} + \varphi_{11}$, so ergibt sich bei Berücksichtigung nur der linearen Glieder:

$$(58)\qquad \varphi_{10} = a\, w \int_0^y \frac{dy}{w^2}\,.$$

$$(59)\quad \left\{\begin{aligned} \varphi_{11} = a\, w \int_0^y \frac{dy}{w^2} \int_0^y dy\,(\alpha^2 w \varphi_{10} + \varphi_2' \varphi_{10}'' + 2\varphi_2 \varphi_{10}''' \\ - 2\varphi_{10}'\varphi_2'' - \varphi_{10}\varphi_2'''). \end{aligned}\right.$$

Hierein ist $\varphi_1$ natürlich nur bis auf einen konstanten Faktor $a$ bestimmt, den wir hier, was keine Beschränkung bedeutet, reell angenommen haben.

Gehen wir mit diesem Werte von $\varphi_1$ in die vereinfachte 1. Gleichung (37), nämlich:

$$(60)\qquad \varphi_1 \bar\varphi_1'' - \bar\varphi_1 \varphi_1'' = \text{const.}$$

ein, so ergibt sich, wenn $\varphi_{2i}$ den imaginären Teil von $\varphi_2$ bezeichnet:

$$(61)\quad (\varphi_{2i}'\varphi_{10}'' + 2\varphi_{2i}\varphi_{10}''' - 2\varphi_{10}'\varphi_{2i}'' - \varphi_{10}\varphi_{2i}''')\int_0^y \frac{dy}{w^2} = \text{const.}$$

Jetzt genügt aber $\varphi_{2i}$, wie aus der dritten Gleichung (37) und daraus, daß $\varphi_1$ in erster Näherung reell ist, folgt, der Gleichung

$$\varphi_{2i}'' w - \varphi_{2i} w'' = 0. \tag{62}$$

also

$$\varphi_{2i} = b w \int_0^y \frac{dy}{w^2} = c \varphi_{10}. \tag{63}$$

Gehen wir mit diesem Werte von $\varphi_{2i}$ in (63) ein, bedenken wir ferner, daß für $y = 0$ die linke Seite von (61) und damit die Konstante der rechten Seite Null ist (dies bedeutet für die Konstante der rechten Seite von (60) nur, daß sie in erster Näherung Null, d. h. klein von der Ordnung $\varphi_1 \varphi_2^2$ bzw. $\alpha^2 \varphi_1 \varphi_2$ oder $\alpha^4 \varphi_1$ ist), so erhalten wir

$$\varphi_{10} \varphi_{10}''' - \varphi_{10}'' \varphi_{10}' = 0, \tag{64}$$

was vollständig mit (54) übereinstimmt.

Diese Gleichung wird nun allerdings, ebenso wie (54), in der Umgebung des Punktes $y = 0$ trivial, sie ist, weil $\varphi$ eine ungerade Punktion von $y$ ist, dort identisch erfüllt. Sie kann also dort auch keine Bestimmung von $w$ liefern. Dies führt beim symmetrischen Profil (64) zu einer merkwürdigen Unstetigkeit im Punkte $y = 0$. (Beim ungeraden Profil ist eine solche Unstetigkeit aus den Differentialgleichungen nicht zu erkennen). Intergriert man nämlich (37a), so erhält man, wie oben gezeigt, nach einmaliger Integration die Gleichung:

$$2\alpha R[\bar{\varphi}''_1 \varphi_1 - \varphi_1'' \bar{\varphi}_1 + 2(\bar{\varphi}_2'' \varphi_2 - \varphi_2'' \bar{\varphi}_2) + \ldots] = w'' - C \tag{65}$$

[wo $C$ (vgl. S. 612) bei Gültigkeit des Blasiusschen Gesetzes von der Größenordnung $(\alpha R)^{3/4}$, also jedenfalls sehr groß ist]. Die linke Seite von (65) verschwindet aber mit $\varphi_1$ und $\varphi_2$ (die ja ungerade Funktionen von $y$ sind) an der Stelle $y = 0$. Dort muß also gelten

$$w_{y=0}'' = C. \tag{66}$$

Dies bedeutet, daß $w_{y=0}''$ sehr groß ist ($\sim (\alpha R)^{3/4}$), daß also $w$ an der Stelle $y = 0$ einen scharfen Knick[1]) (Krümmungsradius

---

[1]) Auf diesen Knick hat mich freudlicherweise Hr. Prof. Prandtl auf Grund des empirischen Materials hingewiesen. Der Knick scheint dabei empirisch nicht so scharf zu sein, wie ihn die Rechnung ergibt, was sich wohl zwangslos dadurch erklärt, daß eben die Annahme ($a$) S. 609 über die Symmetrie auch der *Wirbel* und *Störungen* nicht genau der Wirklichkeit entspricht.

$\sim (\alpha R)^{-3/4}$) aufweist. In geringer Entfernung von diesem Punkt muß $w$ nach (64) wieder wesentlich linear verlaufen.

Wir erhalten das Resultat:

*Auch bei der Strömung zwischen zwei ruhenden Wänden — was sich wohl auch auf die Strömung im Rohr übertragen läßt — verläuft das Profil näherungsweise über die ganze Kanalbreite linear, in der Mitte jedoch besitzt es einen scharfen Knick (an die Wände schmiegt es sich mit dem $y^{1/7}$-Gesetz an).* (Vgl. Fig. 3.)

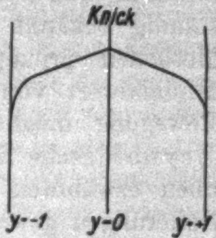


Fig. 3.

Die physikalische Ursache des scharfen Knicks ist die, daß der Gradient der *turbulenten* Impulsübertragung für $y = 0$ aus Symmetriegründen verschwindet, daß also, weil der Gradient der gesamten Impulsübertragung über die Kanalbreite *konstant* ist, der Gradient der *laminaren* Impulsübertragung, d. h. $w''$ dort sehr groß sein muß.

## § 4. Schlußbemerkungen und Zusammenfassung der physikalischen Ergebnisse.

Unsere Untersuchungen haben noch zwei wesentliche Lücken: Erstens liefern sie nicht den Übergang von dem $\eta^{1/7}$-Profil in das im mittleren Teil gültige lineare Profil und zweitens beschränken sie sich auf große Werte von $R$, liefern also auch nicht den Minimalwert von $R$, falls ein solcher existiert, für den die turbulente Bewegung noch möglich ist. Die erste dieser beiden Lücken ist am schwersten auszufüllen (vgl. S. 617) und wir können auch kein Verfahren angeben, das in befriedigender Weise die hier gestellte Aufgabe lösen würde. Man kann versuchen, die beiden von der Wand und der Kanalmitte herkommenden Näherungen aneinander zu stückeln, was durch die Bedingung geschehen müßte, daß an der betreffenden Ansatzstelle $\varphi_1$, $\varphi_1'$, $\varphi_1''$, $\varphi_1'''$, $w$ und $w'$ stetig sein sollen; die Konvergenz der Entwicklungen (45) und (50) reicht aber kaum aus, um so eine einigermaßen definierte Näherung zu garantieren. Jedenfalls hängt das Endresultat, das Profil $w$, noch stark von der Art der Zusammensetzung der beiden Näherungen ab. Es muß schließlich auch als fraglich betrachtet werden, ob eine solche exakte Durchführung der Ansätze (S. 609) wesentlich neue physikalische Resultate in Übereinstimmung mit der Erfahrung liefern würde, da diese Ansätze zweifellos eine sehr starke Idealisierung der Wirklichkeit bedeuten.

Die Ausfüllung der zweiten Lücke dagegen bietet prinzipiell gar keine Schwierigkeiten, alle Hilfsmittel dazu sind schon im Teil I enthalten, und wenn einmal das Profil $w$ vollständig bekannt ist, so reichen die im Teil I geschilderten Methoden prinzipiell aus, um nach Art von I. § 6 den Minimalwert von $R$ zu berechnen, für den die turbulente Bewegung möglich ist. Man könnte z. B. die kritische Reynoldssche Zahl für ein Profil berechnen, das nach dem oben erwähnten Verfahren durch Anstückelung der beiden Näherungen gewonnen ist oder man könnte für diese Untersuchung das empirisch beobachtete Profil zugrunde legen und so die Reynoldssche Zahl auf halbempirischem Wege ausrechnen. In jedem Falle wird man wohl — das haben die Untersuchungen im Teil I wahrscheinlich gemacht und direkte, hier nicht angegebene Rechnungen bestätigt — zur selben Größenordnung der kritischen Reynoldsschen Zahl, nämlich $R \sim 10^3$ kommen; der genaue Wert von $R$ wird allerdings noch zu sehr von der Art abhängen, wie das Profil gewonnen wurde, als daß wir Vergleiche mit der Erfahrung ziehen könnten. Deshalb haben wir hier noch keine derartige Berechnung von $R$ durchgeführt.

Fassen wir zum Schluß zusammen, was als physikalisches Ergebnis aus unseren Untersuchungen über das Turbulenzproblem zu schließen ist: Im Teil I haben wir erkannt, daß die laminare Bewegung und ihre Stabilitätsverhältnisse keine wesentliche Bedeutung für das Turbulenzproblem und die kritische Reynoldssche Zahl besitzen. Im Teil II aber haben wir die turbulente Bewegung selbst untersucht und können daraus einige Angaben über den turbulenten Bewegungszustand machen: Allgemein besitzt die Geschwindigkeitsverteilung über den ganzen Kanal einfachsten Charakter, sie ist — je nach den Versuchsbedingungen — linear oder konstant (§ 3), in der Mitte besitzt sie bei der (symmetrischen) Strömung zwischen zwei ruhenden Wänden einen scharfen Knick; an den Wänden schmiegt sie sich im $\eta^{1/7}$-Profil den Wänden an (§ 2). Darüber, daß das $^1/_7$-Profil bis weit in das Kanalinnere hinein Gültigkeit besitzt, geben die Rechnungen keinen Aufschluß. Die turbulenten Schwingungen verlaufen beim Couetteschen Fall im Innern des Kanals nahezu harmonisch (§ 3, Gl. (53)), in der Nähe der Wände treten alle Oberschwingungen auf. Die Geschwindigkeit der Wellen stimmt mit der Wandgeschwindigkeit überein (§ 2 Gl. 44—44c), beim Couetteschen Fall gibt es zwei Gruppen von turbulenten Schwingungen, deren eine hinsichtlich ihrer Fortpflanzungsgeschwindigkeit mit der einen Wand übereinstimmt, während die andere die Geschwindigkeit der anderen Wand besitzt. Die turbulenten Störungen tragen also äußerlich den Charakter einer Wandstörung. Dabei ist aber hervorzuheben, daß diese Störungen unabhängig von Wandrauhigkeit und ähnlichen Einflüssen als freie Schwingungen existenzfähig sind. Die Amplitude der turbulenten Wellen nimmt gegen die Wände (folgt aus (44) § 2) stark zu, um erst in unmittelbarster Wandnähe zu Null zu gehen.

Die Wellenlänge der auftretenden Schwingungen (I, § 8) ist der Größenordnung nach gleich, eher etwas größer als die Kanalbreite. Der Minimalwert der Reynoldsschen Zahl (I, § 8), für welchen noch die Turbulenz möglich ist, liegt größenordnungsmäßig bei $10^3$. Als Widerstandsgesetz (§ 2, Gl. (50)) scheint sich für glatte Wände aus dem Profil $\eta^{1/n}$ unter gewissen Voraussetzungen das Blasiussche $\tau \sim u^{7/4}$ zu ergeben. Für rauhe Wände nähert es sich wahrscheinlich (§ 2) dem hydraulischen Gesetz $\tau \sim u^2$ an. — Das Ziel der vorliegenden Arbeit bildete weniger die Aufstellung dieser zum großen Teil schon bekannten Gesetzmäßigkeiten, als vielmehr der Nachweis, daß sich alle bisherigen, teilweise scheinbar sich widersprechenden Ergebnisse durch einfache Grundannahmen einheitlich mathematisch beschreiben lassen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Sommerfeld, möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für vielfache Förderung den herzlichsten Dank aussprechen.

München, Institut für theoret. Physik.

(Eingegangen 20. Februar 1924.)

## 2. Über die Ungültigkeit des Gleichverteilungssatzes bei Oszillatoren und Rotatoren;

### von George Jaffé.

Die Gültigkeit des Gleichverteilungssatzes ist im wesentlichen an die Vorzugsstellung geknüpft, die dem Energieintegral gegenüber anderen Integralen der betrachteten Systeme eingeräumt wird. Eine solche Bevorzugung konnte berechtigt erscheinen, solange man sich ausgesprochenermaßen auf die Ergodenhypothese berief, wie Maxwell und Boltzmann das in ihren grundlegenden Arbeiten stets getan haben; seitdem die Ergodenhypothese aber als ungeeignete Grundlage für statistisch-mechanische Untersuchungen erkannt ist, kann auch der Gleichverteilungssatz nicht in derjenigen Allgemeinheit als gültig angesehen werden, die häufig für ihn in Anspruch genommen wird. Diese Verhältnisse kommen in den kritischen Darstellungen von Ehrenfest[1]) und Hertz[2]) vollständig klar zum Ausdruck, es fehlt aber noch an konkreten Beispielen, bei denen sich auf Grund der Prinzipien und Methoden der klassischen statistischen Mechanik der Gleichverteilungssatz als ungültig erweist. Im folgenden sollen zwei solche Beispiele gegeben werden; bemerkenswerterweise handelt es sich dabei um oft behandelte und einfache dynamische Modelle, bei denen die allgemeine Gültigkeit des Gleichverteilungssatzes stets ausdrücklich angenommen worden ist.

#### § 1. Oszillatoren im Grenzfall eines großen $\nu$ und tiefer Temperatur.

Wir betrachten zuerst den Fall von Oszillatoren und denken uns dafür eine sehr ausgedehnte starre Hülle von zwei Sorten von Atomen erfüllt. Die Atome erster

---

[1]) P. u. T. Ehrenfest, Math. Enc. IV. 32.

[2]) P. Hertz in R. H. Weber und R. Gans, Repertorium der Physik. I. Bd. 2. Teil. 8. Buch. S. 436ff. Leipzig und Berlin 1916. Man vgl. auch S. H. Burbury, Phil. Mag. (5) 50. S. 584. 1900 und G. H. Jeans, Phil. Mag. (6) 4. S. 585. 1902.

Art sollen die Masse $m_1$ haben und durch elastische Kräfte von der Intensität $a$ an feste Ruhelagen gebunden sein; $x_1$, $y_1$, $z_1$ seien die Komponenten der Entfernung eines solchen Atoms aus seiner Ruhelage. Die Atome zweiter Art sollen die Masse $m_2$ haben und frei beweglich sein. Die Anzahl der Teilchen beider Art soll sehr groß sein. Ob die Ruhelagen der Atome $m_1$ regelmäßig in Form eines Gitters angeordnet oder nach den Gesetzen des Zufalls über den ganzen zur Verfügung stehenden Raum verteilt gedacht werden, ist für das Folgende ohne Bedeutung, jedoch soll der mittlere Abstand zweier Atome — gleicher oder verschiedener Art — groß gegen die in Frage kommenden Wirkungssphären sein.

Unter diesen Umständen gelten nach Boltzmannschen Sätzen die folgenden Verteilungsfunktionen[1]:

$$(1)\quad f_1(x_1, y_1, z_1, \dot{x}_1, \dot{y}_1, \dot{z}_1,) = A_1\, e^{-\alpha\left[\frac{m_1}{2}(\dot{x}_1^2+\dot{y}_1^2+\dot{z}_1^2)+\frac{a}{2}(x_1^2+y_1^2+z_1^2)\right]}$$

$$(2)\quad f_2(\dot{x}_2, \dot{y}_2, \dot{z}_2) = A_2\, e^{-\alpha\frac{m_2}{2}(\dot{x}_2^2+\dot{y}_2^2+\dot{z}_2^2)}, \quad (\alpha, A_1, A_2 \text{ konstant}),$$

aus denen die Gleichheit der mittleren kinetischen und potentiellen Energie pro Freiheitsgrad hervorgeht. Sieht man das gekennzeichnete System als angenähertes Modell eines starren Körpers an, so ergibt sich aus der Verteilungsfunktion (1) zugleich die Gültigkeit des Gesetzes von Dulong und Petit.

Die angeführten Betrachtungen gelten scheinbar ohne Einschränkungen hinsichtlich der Größe der elastischen Kraft $a$, und so gilt es allgemein als „Folgerung aus der klassischen statistischen Mechanik“, daß ein oszillatorischer Freiheitsgrad beim Übergang zu immer größeren Werten von $a$ den gleichen mittleren Energieinhalt aufweisen würde. Erst im Grenzfalle absoluter Starrheit müßte der Energieinhalt *unstetig* auf Null heruntergehen.

Abgesehen davon, daß die Erfahrung einer solchen Auffassung widerspricht, muß sie auch logisch als wenig befriedigend angesehen werden. Helmholtz hat mit allem Nachdruck darauf hingewiesen, daß der starre Körper nur als Grenzfall des elastischen Körpers aufgefaßt werden darf und hat in Erfüllung dieser Forderung eine Ableitung des Prinzips der virtuellen Verschiebungen gegeben, bei der die sonst üblichen starren Verbindungen durch elastische Kräfte ersetzt werden.[1]) Die gleiche Forderung, die Helmholtz für dynamische Betrachtungen erhoben hat, muß nun auch für statistische Untersuchungen geltend gemacht werden, denn diese beruhen auf jenen. Wenn ein Körper sich dynamisch für alle in Betracht kommenden Fälle mit hinreichender Genauigkeit wie ein ideal starrer Körper verhält, so muß dasselbe auch in statistischer Hinsicht gelten, oder mit anderen Worten: ideale Starrheit muß sich auch statistisch als *stetiger* Grenzfall elastischer Deformierbarkeit ergeben.

---

[1] L. Boltzmann, Wien. Sitzungsber. 58. S. 517. 1868 (Ges. Abh. 1. S. 49); 63. S. 731. 1871 (Ges. Abh. 1. S. 307). Vorlesungen über Gastheorie II. Anm. auf S. 126, 127.

Wie kommt es aber dann, daß diese Forderung in dem oben angegebenen klassischen Beispiel verletzt wird? Die Antwort auf diese Frage kann nach unserer Auffassung nicht zweifelhaft sein: weil bei der Ableitung der Verteilungsfunktionen (1) und (2) als einzige Bewegungsinvariante die Energie Berücksichtigung gefunden hat, und weil mit dieser einen Invariante noch nicht genügend von dem dynamischen Charakter des Systems zum Ausdruck gebracht ist. Die Energiegleichung läßt unter Umständen — hier z. B. für große Werte von $a$ — Fälle statistisch noch zu, die dynamisch — durch andere Bewegungsintegrale — ausgeschlossen werden.

In dieser Beziehung geben schon die Verhältnisse bei der Ableitung des Maxwellschen Verteilungsgesetzes zu denken. Setzt man die Gasmoleküle als ideal elastische Kugeln von verschwindendem Durchmesser voraus, nimmt man außerdem die Gültigkeit des Stoßzahlansatzes und molekulare Unordnung an[2]), so ist das Ergebnis völlig bestimmt. Die alleinige Berücksichtigung des Energieintegrals liefert aber die richtige Verteilung nur für den Fall, daß die Gasmasse als Ganzes ruht. Die allgemeinste Verteilungsfunktion, auch für den Fall, daß eine translative oder rotatorische Massenbewegung vorhanden ist, erhält man nur unter Mitberücksichtigung der Schwerpunkts- und Flächenintegrale. Nun wird allerdings in diesem Falle der Charakter der Wärmebewegung durch die Massenbewegung nicht beeinflußt, wohl aber die Form des Verteilungs-

---

1) H. v. Helmholtz, Vorlesungen über die Dynamik diskreter Massenpunkte. § 61. S. 281ff. Leipzig 1911.

2) P. u. T. Ehrenfest, a. a. O.

gesetzes, und so zeigt sich auch schon hier die Wichtigkeit der Berücksichtigung aller Bewegungsinvarianten.

Solange bei unserem Modell die von der elastischen Bindung herrührenden Kräfte klein sind gegen die beim Stoße wirkenden Kräfte, wird der Stoß zwischen einem Atom $m_1$ und einem Atom $m_2$ genau so erfolgen, als ob auch $m_1$ frei wäre. Dann ist das Ergebnis des Stoßes vollständig durch Energie- und Schwerpunktssatz bestimmt, und Formel (1) liefert die richtige Verteilungsfunktion. Sobald aber die Bindungskräfte mit den Stoßkräften vergleichbar werden, oder — was dasselbe besagt — sobald die Stoßdauer mit der Eigenperiode des Oszillators vergleichbar wird[1], hängt das Ergebnis des Stoßes auch noch von der elastischen Kraft $a$ ab, und diese Abhängigkeit muß berücksichtigt werden. Genau wie bei der Aufstellung des Maxwellschen Verteilungsgesetzes muß man also bis auf den Elementarvorgang, d. h. in diesem Falle den Stoß zwischen einem gebundenen und einem freien Atom, zurückgehen, und die vollständige Behandlung würde die Aufstellung sämtlicher Bewegungsinvarianten, also die vollständige Integration des dynamischen Problems erfordern. Eine vollständige Integration ist nicht durchführbar, handelt es sich doch gewissermaßen um ein Dreikörperproblem, bei dem die Störungskräfte mit der Zentralkraft vergleichbar werden. Wir werden uns darum in diesem Paragraphen auf den Grenzfall beschränken, daß die Bindungskraft groß gegen die Stoßkraft ist; denn gerade dieser Grenzfall ermöglicht hinterher den Übergang zur starren Bindung.

Wir denken uns die Atome als Massenpunkte und setzen voraus, daß die Kräfte, die bei einem Stoß zwischen einem Atom $m_1$ und einem Atom $m_2$ wirksam werden, in die Richtung der Verbindungslinie fallen und Funktion des Abstandes

$$r = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}$$

sind. Die Bewegungsgleichungen lauten dann

$$m_1 \frac{d^2 x_1}{d t^2} = - f(r) \frac{x_2 - x_1}{r} - a x_1 , \tag{3}$$

$$m_2 \frac{d^2 x_2}{d t^2} = f(r) \frac{x_2 - x_1}{r} , \tag{4}$$

---

[1] Man vgl. die Ausführungen auf S. 635, 636 und § 3.

nebst zwei weiteren Paaren analoger Gleichungen für die $y$- und $z$-Richtung.

Um zu einer Lösung der Gleichung (3) zu gelangen, die näherungsweise für große Werte von $a$ gilt, verfahren wir folgendermaßen. Beachten wir, daß das erste Glied auf der rechten Seite implizit eine Funktion der Zeit ist:

$$-f(r)\frac{x_2 - x_1}{r} = X(t)\,, \tag{5}$$

so läßt sich Gleichung (3) als lineare Differentialgleichung mit rechtem Glied auffassen:

$$\frac{d^2 x_1}{d t^2} + \frac{a x_1}{m_1} = \frac{X(t)}{m_1}, \tag{6}$$

die formal integriert folgenden Ausdruck für $x_1$ liefert:

$$\left\{\begin{aligned} x_1 = C_1 e^{i\nu t} + C_2 e^{-i\nu t} &+ \frac{e^{i\nu t}}{2 i m_1 \nu}\int e^{-i\nu t} X(t)\,dt \\ &- \frac{e^{-i\nu t}}{2 i m_1 \nu}\int e^{i\nu t} X(t)\,dt. \end{aligned}\right. \tag{7}$$

Hier bedeuten $C_1$ und $C_2$ Konstanten, und

$$\nu = \sqrt{\frac{a}{m_1}} \tag{8}$$

die Eigenfrequenz[1]) des Oszillators. Durch wiederholte partielle Integration gelangt man von (7) zu der gesuchten Näherungslösung

$$x_1 = C_1 e^{i\nu t} + C_2 e^{-i\nu t} + \frac{X(t)}{m_1 \nu^2} - \frac{X''(t)}{m_1 \nu^4} + \frac{X^{(4)}(t)}{m_1 \nu^6} - \ldots \tag{9}$$

Es ist zu beachten, daß $X(t)$ und seine zeitlichen Differentialquotienten sich durch die sechs Koordinaten $x_1$ bis $z_2$ und die sechs Geschwindigkeiten $\dot{x}_1$ bis $\dot{z}_2$ ausdrücken lassen. Für $X(t)$ folgt das aus seiner Definitionsgleichung (5); durch einmalige Differentiation erhält man

$$\left\{\begin{aligned} X'(t) = &-\left(\frac{f'(r)}{r^2} - \frac{f(r)}{r^3}\right)[(x_2 - x_1)(\dot{x}_2 - \dot{x}_1) + (y_2 - y_1) \\ &\cdot(\dot{y}_2 - \dot{y}_1) + (z_2 - z_1)(\dot{z}_2 - \dot{z}_1)](x_2 - x_1) - \frac{f(r)}{r}(\dot{x}_2 - \dot{x}_1), \end{aligned}\right. \tag{10}$$

---

[1]) Es ist zu beachten, daß in der vorliegenden Arbeit zur Vereinfachung des Satzes mit $\nu$ durchweg das $2\pi$-fache der Größe bezeichnet wird, die sonst häufig, z. B. in der Strahlungsformel, darunter verstanden wird. Das Argument $h\nu/kT$ des Planckschen Gesetzes lautet also in unserer Schreibweise $h\nu/2\pi kT$.

und indem man mit Differenzieren fortfährt und immer die auftretenden zweiten Differentialquotienten der Koordinaten durch ihre Werte aus den Differentialgleichungen (3), (4) usw. ersetzt, gelangt man zu der erwähnten Darstellung.

Setzen wir von $f(r)$ voraus, daß es mit allen seinen Differentialquotienten für große Werte von $r$ verschwindet, so gilt dasselbe von $X(t)$ für negativ und positiv große Werte von $t$. Ferner werden $X(t)$ und seine Differentialquotienten während des Stoßvorganges um so größere Werte annehmen, je näher die Masse $m_2$ an die Masse $m_1$ herankommt, d. h. je größer die lebendige Kraft $L_2$ von $m_2$ vor Beginn des Stoßes war. Die Gleichung (9) wird also bei gegebenem $\nu$ erst für hinreichend kleine Werte von $L_2$ eine brauchbare Approximation liefern und bei gegebenem $L_2$ erst für hinreichend große Werte von $\nu$. Im allgemeinen gilt also die Reihenentwicklung (9) erst für hinreichend große Werte von $\nu$ und hinreichend kleine Werte von $L_2$. Sind aber diese Voraussetzungen erfüllt, so erkennt man aus (9) und der oben angegebenen Eigenschaft von $X(t)$, daß die Bewegung der Masse $m_1$ für Zeiten, die hinreichend lange nach dem Stoße liegen, die ungestörte Fortsetzung der Bewegung vor dem Stoße ist. Es treten zwar während des Stoßvorganges Störungen auf, aber insgesamt wird weder die Energie noch die Phase der Bewegung von $m_1$ geändert. Ebenso erlangt dann $m_2$ schließlich wieder seine ursprüngliche lebendige Kraft. Es liegen also — in Übereinstimmung mit der Forderung von Helmholtz — Verhältnisse vor, bei denen der Rückprall von $m_2$ sehr ähnlich erfolgt, wie an einer festen Wand. Dabei kann $m_1$ selbst noch Schwingungen ausführen, deren Energie erst im Grenzfall $\nu = \infty$ zu verschwinden braucht.

Gehen wir nun von (9) zu reellen Werten über, so finden wir für $x_1$ und $\dot{x}_1$

$$(11) \qquad x_1 = A \sin(\nu t + \vartheta) + \frac{X(t)}{m_1 \nu^2} - \frac{X''(t)}{m_1 \nu^4} + \cdots,$$

$$(12) \qquad \dot{x}_1 = \nu A \cos(\nu t + \vartheta) + \frac{X'(t)}{m_1 \nu^2} - \frac{X'''(t)}{m_1 \nu^4} + \cdots,$$

wo $A$ die Amplitude und $\vartheta$ eine Phasenkonstante ist. Denkt man sich nun nach dem oben Gesagten $X(t)$ und seine Differentialquotienten durch die Werte der Koordinaten und Geschwindigkeiten ausgedrückt, so läßt sich $t$ eliminieren. Der so gewonnene Ausdruck

$$(13)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{m_1}{2}\left[\dot{x}_1 - \frac{X'}{m_1\nu^2} + \frac{X'''}{m_1\nu^4} - \ldots\right]^2 + \frac{a}{2}\left[x_1 - \frac{X}{m_1\nu^2}\right. \\ &\qquad\qquad\qquad\qquad \left. + \frac{X''}{m_1\nu_4} - \ldots\right]^2 = \frac{aA^2}{2}, \end{aligned}\right.$$

und zwei in $y$ und $z$ analog gebaute, stellen also Bewegungsinvarianten für hinreichend große Werte von $\nu$ und hinreichend kleine Werte von $L_2$ dar.

Wir wollen nun im folgenden annehmen, daß für alle vorkommenden Fälle die Glieder mit $\nu^{-2}$ eine ausreichende Annäherung darstellen und wollen außerdem die drei gefundenen Invarianten zu einer einzigen zusammenfassen.[1] Schreiben wir noch

$$(14)\qquad Y(t) = -f(r)\frac{y_2 - y_1}{r}, \qquad Z(t) = -f(r)\frac{z_2 - z_1}{r},$$

so erhalten wir demnach in

$$(15)\quad \left\{\begin{aligned} I = {} & \frac{m_1}{2}\left[\left(\dot{x}_1 - \frac{X'}{m_1\nu^2}\right)^2 + \left(\dot{y}_1 - \frac{Y'}{m_1\nu^2}\right)^2 + \left(\dot{z}_1 - \frac{Z'}{m_1\nu^2}\right)^2\right] \\ & + \frac{a}{2}\left[\left(x_1 - \frac{X}{m_1\nu^2}\right)^2 + \left(y_1 - \frac{Y}{m_1\nu^2}\right)^2 + \left(z_1 - \frac{Z}{m_1\nu^2}\right)^2\right] \end{aligned}\right.$$

einen Ausdruck, der neben der Gesamtenergie

$$(16)\quad \left\{\begin{aligned} E = {} & \frac{m_1}{2}(\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2 + \dot{z}_1^2) + \frac{a}{2}(x_1^2 + y_1^2 + z_1^2) \\ & \qquad + \frac{m_2}{2}(\dot{x}_2^2 + \dot{y}_2^2 + \dot{z}_2^2) - \varphi(r) \end{aligned}\right.$$

$$\varphi(r) = \int f(r)\,dr$$

konstant sein muß. In diesem Grenzfall läßt übrigens der Ausdruck (15) eine besonders anschauliche Deutung zu. Die Bewegung des Atoms $m_1$ findet so statt, als ob es Pendelschwingungen um einen Nullpunkt ausführt, der um die Komponenten

$$\frac{X}{m_1\nu^2}, \qquad \frac{Y}{m_1\nu^2}, \qquad \frac{Z}{m_1\nu^2}$$

verschoben ist, d. h. also in jedem Augenblick in Richtung der gerade wirkenden Kraft $f(r)$ um den Betrag $\xi = \frac{f(r)}{a}$, so daß sich die elastische Kraft $a\,\xi$ und die Stoßkraft $f(r)$ das Gleichgewicht halten. Die Beeinflussung der Bewegung von $m_1$ durch den Stoß mit $m_2$ ist also in dem betrachteten Grenzfall gewissermaßen als „statisch" zu bezeichnen.

---

[1] Man vgl. hierzu die Ausführungen auf S. 639 und 640.

Wir wollen noch die Bedingung für die Gültigkeit der Näherungsformel (15) mit der „Stoßdauer" in Beziehung bringen. Die Dauer eines Stoßes ist bei der Annahme stetig wirkender Kräfte ein Begriff, dessen scharfe Definition Schwierigkeit bereitet, genau wie etwa der Begriff der Wirkungssphäre. Es ist aber einleuchtend, daß die Zeitdauer merklicher Wechselwirkung zwischen einem Atom $m_1$ und einem Atom $m_2$ von entscheidender Bedeutung für die hier untersuchten Verhältnisse ist. Man könnte etwa so vorgehen, daß man unter der Stoßdauer $\tau$ diejenige Zeit versteht, während welcher die Kraft $f(r)$ größer ist als ein bestimmter Bruchteil des maximalen Betrages, den sie während des Stoßvorganges erreicht.

Für die folgende Betrachtung, die lediglich der Abschätzung einer Größenordnung dient, soll die einfache Vorstellung zugrunde gelegt werden, daß die Komponenten der Kraft während einer ganz bestimmten Zeit $\tau$ näherungsweise konstante Werte $\overline{X}$, $\overline{Y}$, $\overline{Z}$ haben. Bezeichnet man außerdem mit $u_2$, $v_2$, $w_2$ bzw. $u_2'$, $v_2'$, $w_2'$ die Geschwindigkeitskomponenten von $m_2$ vor und nach dem Stoße, so ist also

$$(17)\quad \overline{X}\,\tau = m_2\,(u_2' - u_2),\quad \overline{Y}\,\tau = m_2\,(v_2' - v_2),\quad \overline{Z}\,\tau = m_2\,(w_2' - w_2).$$

Der Grenzfall idealer Starrheit der Atome $m_1$ ist um so näher realisiert, je geringer die während des Stoßes auf $m_1$ übertragene Energie im Vergleich mit der lebendigen Kraft von $m_2$ ist. Diese übertragene Energie läßt sich auf Grund von (11), (12) und der analogen Gleichungen für die $y$- und $z$-Richtung berechnen; sie ist bei der Beschränkung auf Glieder von der Ordnung $\nu^{-2}$ nur potentieller Art, und ergibt sich zu

$$(18)\qquad \overline{E} = \frac{1}{2 m_1 \nu^2}\left(\overline{X}^2 + \overline{Y}^2 + \overline{Z}^2\right).$$

Dabei ist der Mittelwert über alle Werte der Phasenkonstanten — bei konstant vorausgesetzter Energie

$$(19)\qquad E_2 = \frac{m_2}{2}\left(u_2^2 + v_2^2 + w_2^2\right)$$

des stoßenden Moleküls — genommen.[1]

---

[1] Man vgl. hierzu auch unten Formel (37).

Der von uns behandelte Grenzfall ist um so genauer verwirklicht, je kleiner das Verhältnis

$$\varepsilon = \frac{\bar{E}}{E_2} \tag{20}$$

ist. Dann ist aber auch näherungsweise

$$u_2' = -u_2, \quad v_2' = -v_2, \quad w_2' = -w_2, \tag{21}$$

so daß man aus (17) bis (21) erhält

$$\varepsilon = \frac{4 m_2}{m_1 \nu^2 \tau^2}. \tag{22}$$

Sofern also nicht der triviale Fall vorliegt, daß $m_1$ groß gegen $m_2$ ist, kann $\varepsilon$ nur klein sein, wenn $\nu\tau$ groß, d. h. die Stoßdauer $\tau$ groß gegen die Schwingungsdauer $2\pi/\nu$ ist.

Wir gehen nunmehr dazu über, eine Zustandsverteilung für unser dynamisches Modell aufzustellen, die sich stationär aufrecht erhält, wenn bei allen Stößen zwischen Atomen verschiedener Art die Voraussetzungen für die Konstanz von $I$ erfüllt sind.[1] Der mittlere Abstand zweier Atome soll so groß gegen die Wirkungssphäre sein, daß nur binäre Stöße berücksichtigt zu werden brauchen.

Da die Invariante $I$ sich nicht additiv aus zwei Bestandteilen zusammensetzt, die einzeln von den Koordinaten und Geschwindigkeiten je eines Atoms abhängen, lassen sich auch keine Verteilungsfunktionen nach der Art von (1) und (2) angeben, bei denen die Häufigkeit einer bestimmten Phase des einen Atoms unabhängig von der Phase der Atome anderer Art ist. Man kann aber genau so verfahren, wie Boltzmann zu einer stationären Zustandsverteilung für zusammengesetzte

---

[1] Nach dem Maxwellschen Verteilungsgesetz kommen Geschwindigkeiten beliebiger Größe — wenn auch entsprechend selten — vor, so daß bei strenger Gültigkeit des Maxwellschen Verteilungsgesetzes für die Atome $m_2$ die Voraussetzung der Konstanz von $I$ nicht bei *allen* Stößen zutreffen könnte. Es ist aber zu bemerken, daß das Maxwellsche Gesetz selbst nur ein Grenzgesetz für eine unendlich große Zahl von Atomen ist; wenn die Gesamtzahl der letzteren und die Gesamtenergie endlich sind, kann auch die Energie des einzelnen Teilchens nie über alle Grenzen steigen. Im übrigen genügt es, durch Vergrößerung von $\nu$ und Verkleinerung der mittleren kinetischen Energie die Ausnahmefälle auf einen zu vernachlässigenden Bruchteil herunterzudrücken, da nur ein Grenzgesetz aufgestellt werden soll.

Gasmoleküle gelangt, wenn Wechselwirkung zwischen je zwei Molekülen besteht.[1])

Wir setzen nämlich die Zahl der Paare von Atomen verschiedener Art, für welche das Atom erster Art in der Phasenzelle

(23) $$d\omega_1 = dx_1\, dy_1\, dz_1\, d\dot{x}_1\, d\dot{y}_1\, d\dot{z}_1\,,$$

und das Atom zweiter Art in der Phasenzelle

(24) $$d\omega_2 = dx_2\, dy_2\, dz_2\, d\dot{x}_2\, d\dot{y}_2\, d\dot{z}_2$$

liegt, in der folgenden Weise an:

(25) $$dN_{12} = A_{12}\, e^{-\alpha E - \beta I}\, d\omega_1\, d\omega_2\,,$$

wo $A_{12}$, $\alpha$ und $\beta$ konstant sind. Genau wie an der zitierten Stelle bei **Boltzmann**, läßt sich nach der **Kirchhoffschen** Methode beweisen, daß die Verteilung (25) durch die Stöße zwischen Atomen verschiedener Art nicht gestört wird. Es braucht also nur noch der Nachweis erbracht zu werden, daß dasselbe auch für die Stöße zwischen Atomen $m_2$ gilt.

Um zu dem Verteilungsgesetz für die Atome $m_2$ zu gelangen, hat man nur den Ausdruck (25) nach den Differentialen (23) zu integrieren. Nun ist nach unseren Voraussetzungen der Bruchteil der Atome zweiter Art, die jeweils in merklicher Wechselwirkung mit Atomen erster Art stehen, verschwindend klein; es genügt also zur Ausführung der angegebenen Integration solche Paare zu betrachten, die nicht gerade in Wechselwirkung befindlich sind. Für diesen Fall reduziert sich aber (25) bei passender Verfügung über die Konstante in $\varphi(r)$ auf

(26) $$dN_{12} = A_{12}\, e^{-(\alpha+\beta)E_1 - \alpha E_2}\, d\omega_1\, d\omega_2\,,$$

wenn

(27) $$\begin{cases} E_1 = \frac{m_1}{2}(\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2 + \dot{z}_1^2) + \frac{a}{2}(x_1^2 + y_1^2 + z_1^2) \\ E_2 = \frac{m_2}{2}(\dot{x}_2^2 + \dot{y}_2^2 + \dot{z}_2^2) \end{cases}$$

gesetzt wird. Führt man nun in (26) die Integration nach $d\omega_1$ aus, so ergibt sich für die freien Atome die **Maxwellsche** Verteilung, die bekanntermaßen durch Stöße der Atome $m_2$ unter sich nicht gestört wird.

---

[1]) L. **Boltzmann**, Vorl. üb. Gastheorie. II. IV. Abschn., §§ 36—40.

Es ist damit gezeigt, daß die durch (25) dargestellte Zustandsverteilung stationär ist. Es muß aber mit besonderem Nachdruck betont werden, daß die benutzte Methode hier, wie bei der Anwendung auf zusammengesetzte Moleküle, nur eine hinreichende, keineswegs aber eine notwendige Bedingung für stationären Zustand liefert, und auch das nur, insoweit das System der berücksichtigten Invarianten als erschöpfend angesehen werden kann. Die vorliegende Untersuchung verfolgt aber auch nur den Zweck zu zeigen, daß die Erfüllung der Helmholtzschen Forderung mit den Methoden der klassischen statistischen Mechanik erreichbar ist.

Schon die Gleichung (26) läßt erkennen, daß der Gleichverteilungssatz mit unserem Ansatz in Widerspruch steht[1]), und daß die statistische Unabhängigkeit der Energie der Oszillatoren von der mittleren lebendigen Kraft der freien Atome als Folge der vorausgesetzten dynamischen Unabhängigkeit in die Erscheinung tritt. Wir wollen aber die Berechnung der Mittelwerte an die genauere Gleichung (25) anknüpfen und konsequent Größen von der Ordnung $\nu^{-2}$ beibehalten. Es ist dabei zu berücksichtigen, daß sich wegen des Faktors $a = m_1 \nu^2$ die Ordnung einiger Glieder in (15) erniedrigt; andererseits sind $x_1$, $y_1$, $z_1$ als Größen anzusehen, die mindestens von der Ordnung $\nu^{-1}$ klein sind, so daß auch keine weiteren Glieder aus (3) berücksichtigt zu werden brauchen.

Führt man noch die Substitution

$$(28) \quad \begin{cases} x_2 - x_1 = r \cos \vartheta, \quad y_2 - y_1 = r \sin \vartheta \cos \chi, \\ \hfill z_2 - z_1 = r \sin \vartheta \sin \chi \end{cases}$$

und demgenäß

$$(29) \qquad d x_2 \, d y_2 \, d z_2 = r^2 \sin \vartheta \, d \vartheta \, d \chi$$

aus, so lassen sich sämtliche Integrationen bis auf diejenige nach $r$ ausführen. Mit der angegebenen Genauigkeit findet man

$$(30) \quad \overline{\frac{m_1 \dot{x}_1^2}{2}} = \frac{1}{2(\alpha + \beta)} \frac{\int \left[1 + \frac{2\beta}{3(\alpha+\beta) m_1 \nu^2}\left(f'(r) + \frac{2 f(r)}{r}\right)\right] e^{\varphi_2(r)} \cdot \varphi_1'(r) \, dr}{\int e^{\varphi_2(r)} \varphi_1(r) \, d r}$$

mit der Bedeutung

---

[1]) Weil $m_1 \dot{x}_1^2/2$ und $m_2 \dot{x}_2^2/2$ im Exponenten von (26) mit verschiedenen Faktoren multipliziert auftreten.

$$(31)\quad \begin{cases} \varphi_1(r) = \left(\dfrac{2\pi}{m_1(\alpha+\beta)}\right)^{3/2}\left[1+\dfrac{\beta}{(\alpha+\beta)m_1\nu^2}\left(f''(r)+2\,\dfrac{f(r)}{r}\right)\right], \\ \varphi_2(r) = \alpha\,\varphi(r) - \dfrac{\alpha\beta}{2(\alpha+\beta)}\,\dfrac{f^2(r)}{m_1\nu^2}. \end{cases}$$

Demnach ist der Mittelwert der zur Koordinate $x_1$ gehörigen lebendigen Kraft für solche Paare, die den Abstand $r$ haben,

$$(32)\quad \left(\overline{\frac{m_1\dot{x}_1^2}{2}}\right)_r = \frac{1}{2(\alpha+\beta)}\left[1+\frac{2\beta}{3(\alpha+\beta)m_1\nu^2}\left(f''(r)+\frac{2f(r)}{r}\right)\right],$$

und die gleiche Formel gilt als allgemeiner Mittelwert, wenn man unter $r$ auf der rechten Seite einen passend gewählten Mittelwert versteht.

In gleicher Weise ergibt sich

$$(33)\quad \left(\overline{\frac{\alpha x_1^2}{2}}\right)_r = \frac{1}{2(\alpha+\beta)}\left[1+\frac{\beta^2}{(\alpha+\beta)m_1\nu^2}\,\frac{f^2(r)}{3}\right];$$

auch diese Formel kann als Gesamtmittelwert aufgefaßt werden, dabei bedeutet dann aber im allgemeinen $r$ einen anderen Mittelwert als bei der entsprechenden Auffassung der Formel (32).

Gleiche Formeln wie (32) und (33) gelten für die $y$- und $z$-Komponente; hierzu ist jedoch folgendes zu bemerken. Wir haben auf S. 634 drei Invarianten zu einer einzigen zusammengezogen und bei Aufstellung des statistischen Gesetzes nur diese eine berücksichtigt, was scheinbar im Widerspruch mit unserer Forderung steht, daß alle Invarianten berücksichtigt werden müssen. Hätten wir nun die drei unabhängigen Invarianten beibehalten, so würden wir jetzt gefunden haben, daß die mittleren kinetischen und potentiellen Energien für die drei Koordinatenrichtungen voneinander unabhängig sind.

Dieses Ergebnis steht vollständig in Übereinstimmung mit unseren dynamischen Voraussetzungen. Denken wir uns etwa einen Anfangszustand, bei dem die Atome $m_1$ räumlich von den $m_2$ getrennt sind und einen gewissen Energieinhalt haben; dann mögen zu irgendeiner Zeit die $m_2$ mit den $m_1$ in Wechselwirkung treten, und es werde nach dem schließlich sich einstellenden stationären Zustand gefragt. Ist die Gesamtenergie der $m_2$ hinreichend niedrig und $\nu$ hinreichend groß, so behält jedes Atom $m_1$ für alle Zeiten in jeder der drei Koordinatenrichtungen die Energie bei, die es zu Beginn hatte, und ein

Ausgleich erfolgt nur zwischen den $m_2$ unter sich. War also etwa die Anfangsverteilung der Energie unter die $m_1$ zwar so, daß sie sich stationär erhält, aber anisotrop, so würde sie das für alle Zeiten bleiben. Der innere Grund dafür ist, daß bei einem harmonischen Oszillator die Energien der Bewegung in den drei Koordinatenrichtungen Einzelinvarianten sind.

Indem wir also die drei auf S. 634 gefundenen asymptotischen Invarianten zusammenzogen, haben wir lediglich Fälle von Anisotropie in den Anfangsbedingungen ausgeschlossen.

Für die mittleren kinetischen Energien der freien Atome erhalten wir mit der angegebenen Genauigkeit

$$\overline{\frac{m_2 \dot{x}_2^2}{2}} = \overline{\frac{m_2 \dot{y}_2^2}{2}} = \overline{\frac{m_2 \dot{z}_2^2}{2}} = \frac{1}{2\alpha}\,. \tag{34}$$

Es sind nun noch die Konstanten $A_{12}$, $\alpha$ und $\beta$ zu bestimmen.[1] $A_{12}$ hängt in bekannter Weise mit der Gesamtzahl der Atome zusammen; wegen der Beziehungen (34) werden wir

$$\frac{1}{2\alpha} = \frac{kT}{2} \tag{35}$$

setzen müssen, wo $k$ die Boltzmannsche Konstante ist, und $\beta$ bestimmen wir so, daß der Helmholtzschen Forderung genügt wird.

Die Formeln (32) und (33) zeigen, daß unter unseren Voraussetzungen die mittlere kinetische Energie der Atome $m_1$ von ihrer mittleren potentiellen Energie verschieden ist und daß beide vom Gleichverteilungswerte $1/2\alpha$ abweichen. Sie lassen sich durch Vergrößerung von $\beta$ beliebig verkleinern, und der Helmholtzschen Forderung kann jedenfalls genügt werden, wenn man annimmt, daß $\lim\limits_{\nu=\infty} \beta = \infty$ ist. Setzen wir also in den Gleichungen (32) und (33) $\beta = \infty$, so wird

$$\overline{\frac{m_1 \dot{x}_1^2}{2}} = 0\,, \tag{36}$$

$$\overline{\left(\frac{a\,x_1^2}{2}\right)}_r = \frac{f^2(r)}{6\,m_1\,\nu^2}\,. \tag{37}$$

Es ist also dann die Energie, die von den Oszillatoren aufgenommen wird, nur potentieller Art; die kinetische Energie, die notwendigerweise mit den zeitlichen Änderungen von $x_1$, $y_1$, $z_1$ verknüpft ist, erweist sich als klein von höherer Ordnung. In der Tat ist mit der Annahme $\beta = \infty$ über die Energie der Oszillatoren in einem wie oben (S. 639) charakterisierten Anfangszustande so verfügt, daß sie verschwindet; sie bleibt dann auch im stationären Endzustande dauernd gleich Null, außer während der Perioden der Wechselwirkung, wenn $f(r) \neq 0$ ist. Unter diesen Umständen führen die Oszillatoren gar keine Schwingungen aus, sondern folgen nur der „langsamen" Bewegung der auf sie stoßenden freien Atome. Auch dieser Rest von Beeinflussung verschwindet einerseits mit zunehmendem $\nu$, andererseits aber auch mit abnehmender mittlerer lebendiger Kraft der stoßenden Atome, d. h. also mit abnehmender Temperatur. Denn je kleiner die lebendige Kraft eines stoßenden Atoms ist, desto größer ist der Wert von $r$, bei dem es umkehrt, und um so kleiner ist dementsprechend im Mittel der Wert von $f(r)$.

---

[1] Man vgl. hierzu auch die Ausführungen auf S. 654, 655.

Unsere bisherigen Betrachtungen, die auf den extremen Grenzfall $\nu\tau \gg 1$ beschränkt sind (vgl. S. 636), beweisen nur, daß man der Helmholtzschen Forderung durch die Annahme $\lim\limits_{\nu=\infty} \beta = \infty$ genügen kann, ohne mit den Grundlagen der klassischen statistischen Mechanik in Widerspruch zu geraten. Der Beweis, daß auf Grund der gleichen Prinzipien $\lim\limits_{\nu=\infty} \beta = \infty$ sein *muß*, gelingt erst durch Aufstellung einer umfassenderen Invariante und wird im dritten Paragraphen erbracht werden (man vgl. S. 655).

## § 2. Rotatoren im Grenzfall kleinen Trägheitsmoments und tiefer Temperatur.

Ähnliche Verhältnisse wie bei Oszillatoren, liegen auch bei Rotatoren vor, wenn man die Umlaufszahl bei diesen mit der Schwingungsfrequenz bei jenen in Parallele setzt. Solange die Dauer eines Stoßvorganges klein gegen die Umlaufszeit des Rotators ist, kann ein vollständiger Austausch der Energie mit den freien Molekülen stattfinden; wenn aber die Umlaufszeit klein gegen die Stoßdauer ist, läßt sich voraussehen, daß die Rotationsenergie näherungsweise unbeeinflußbar durch Stöße wird, weil dann während des gesamten Stoßvorganges die positiven und negativen Drehimpulse sich annähernd aufheben.

Es besteht der wesentliche Unterschied gegen den Oszillator, daß die Umdrehungszahl nicht wie die Eigenfrequenz ein Systemparameter ist; als solcher kommt vielmehr nur das Trägheitsmoment in Frage. Nach der üblichen Auffassung müßte die mittlere Energie, die zu einem rotatorischen Freiheitsgrade $\vartheta$ gehört, den normalen Betrag $kT/2$ haben, unabhängig vom Werte des Trägheitsmoments $J$; nach dem soeben Ausgeführten sind jedoch Abweichungen von der Gleichverteilung zu erwarten für solche Werte der Temperatur und des Trägheitsmoments, für welche die aus der Gleichung

$$\frac{J\dot{\vartheta}^2}{2} = \frac{kT}{2} \tag{38}$$

berechnete Umlaufsdauer klein gegen die Stoßdauer ist. Dabei hängt natürlich auch die mittlere Stoßdauer von der Temperatur ab (vgl. S. 645).

Wir beschränken die folgenden Rechnungen auf den einfachsten, zweidimensionalen Fall, der das prinzipiell Wichtige bereits hervortreten läßt. Wir denken uns also in einer Ebene Massenpunkte $m_1$, die nur im festen Abstand $\varrho$ um gegebene feste Punkte rotieren können; außerdem gebe es Massenpunkte $m_2$, die frei beweglich in der Ebene sind. Wir untersuchen einen Stoß zwischen einem Atom $m_1$ und einem Atom $m_2$ und beschränken uns auf den Fall, daß der Rotator vor Beginn des Stoßes bereits eine sehr große Umlaufsgeschwindigkeit $\dot{\vartheta} = \nu$ hat.

Das Rotationszentrum $O$ von $m_1$ machen wir zum Ursprung eines rechtwinkligen Koordinatensystems und verwenden außer den kartesischen Koordinaten $x_1, y_1, x_2, y_2$ Polarkoordinaten $\varrho, \vartheta$ für $m_1$ mit $O$ als Pol, und Polarkoordinaten $r, \psi$ für $m_2$ mit $m_1$ als Pol. Es sollen also die folgenden Beziehungen gelten

$$\left\{\begin{array}{l} x_1 = \varrho\cos\vartheta, \quad y_1 = \varrho\sin\vartheta, \quad \varrho = \mathrm{const}; \\ x_2 - x_1 = r\cos\psi, \quad y_2 - y_1 = r\sin\psi, \\ r = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2}. \end{array}\right. \tag{39}$$

Mit diesen Bezeichnungen lauten die Bewegungsgleichungen (man vgl. die Figur)

$$m_2\frac{d^2x_2}{dt^2} = f(r)\cos\psi, \quad m_2\frac{d^2y_2}{dt^2} = f(r)\sin\psi, \tag{40}$$

$$J\frac{d^2\vartheta}{dt^2} = \varrho f(r)\sin\delta = \varrho f(r)\sin(\vartheta - \psi)\,. \tag{41}$$

Um außer der Energie

$$E = \frac{J}{2}\dot{\vartheta}^2 + \frac{m_2}{2}(\dot{x}_2^2 + \dot{y}_2^2) - \varphi(r) \tag{42}$$

$$\varphi(r) = \int f(r)\,dr$$

einen Ausdruck zu gewinnen, der unter unseren Voraussetzungen näherungsweise eine Stoßinvariante darstellt, setzen wir

$$\vartheta = \nu t + \vartheta_1, \tag{43}$$

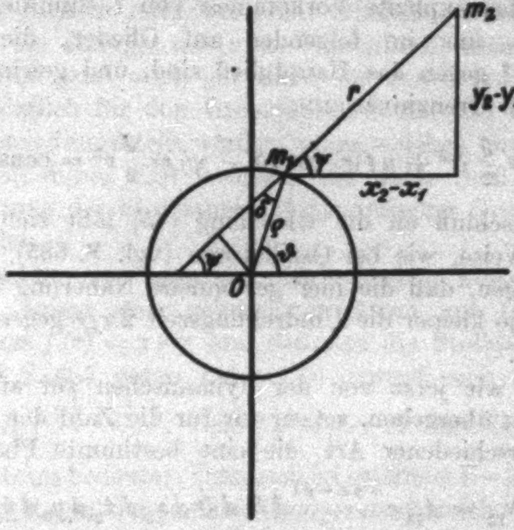


Fig. 1.

wo $\nu$ die oben definierte Konstante ist. Durch diese Substitution erhalten wir aus (41) für $\vartheta_1$ die Differentialgleichung

$$J\frac{d^2\vartheta_1}{dt^2} = \varrho f(r)\sin\nu t\cos(\vartheta_1 - \psi) + \varrho f(r)\cos\nu t\sin(\vartheta_1 - \psi)\,. \tag{44}$$

Indem wir nun hier, ähnlich wie oben (vgl. S. 632), $f(r)$, $\vartheta_1$ und $\varphi$ auf der rechten Seite als Funktionen der Zeit auffassen, erhalten wir durch schrittweise partielle Integration unter Berücksichtigung von (43)

$$\left\{\begin{aligned} \frac{d\vartheta}{dt} = \nu - \frac{\varrho}{J\nu} f(r)\cos(\vartheta_1 - \psi) + \frac{\varrho}{J\nu^2}\Big[\sin\nu t\frac{d}{dt}\big(f(r)\cos(\vartheta_1 - \psi)\big) \\ + \cos\nu t\frac{d}{dt}\big(f(r)\sin(\vartheta_1 - \psi)\big)\Big] + \cdots \end{aligned}\right. \tag{45}$$

Über die Integrationskonstante ist bereits so verfügt, daß vor Beginn des Stoßes $d\vartheta/dt = \nu$ ist, und die Formel (45) läßt erkennen, daß innerhalb ihres Gültigkeitsbereiches nach dem Stoß die Umlaufsgeschwindigkeit schließlich wieder ihren ursprünglichen Wert $\nu$ annimmt; nur während der Periode der Wechselwirkung findet eine vorübergehende Störung statt. Die Approximation gilt — analog wie oben (vgl. S. 633) — für hinreichend große Werte von $\nu$ und hinreichend niedrige Werte der lebendigen Kraft des stoßenden freien Atoms.

In sämtlichen Gliedern der rechten Seite läßt sich wiederum das explizite Vorkommen von $t$ eliminieren. Wir beschränken uns im folgenden auf Glieder, die von der Ordnung $\nu^{-2}$ gegen das Hauptglied sind, und gewinnen somit die gesuchte Grenzinvariante

$$(46)\qquad I = \frac{J}{2}\dot{\vartheta}^2 + \varrho f(r)\cos(\vartheta - \psi) = \frac{J}{2}\nu^2 = \text{const.}$$

Im Anschluß an die Gleichung (45) läßt sich in genau derselben Weise, wie bei Oszillatoren (vgl. S. 635), der Nachweis erbringen, daß die hier gewonnene Näherung um so genauer gilt, je kleiner die Umdrehungszeit $2\pi/\nu$ gegen die Stoßdauer $\tau$ ist.

Indem wir jetzt von der dynamischen zur statistischen Betrachtung übergehen, setzen wir für die Zahl der Paare von Atomen verschiedener Art, die eine bestimmte Phase haben,

$$(47)\qquad dN_{12} = A_{12}\, e^{-\alpha E - \beta I}\, d\vartheta\, d\dot{\vartheta}\, dx_2\, d\dot{x}_2\, dy_2\, d\dot{y}_2\,.$$

Unter $E$ und $I$ sind naturgemäß hier die Ausdrücke (42) und (46) zu verstehen; alle darin auftretenden Variablen sind durch $\vartheta$, $x_2$ und $y_2$ ausgedrückt zu denken. Es läßt sich genau wie früher zeigen, daß die Verteilung (47) stationär ist; für die freien Atome gilt das Maxwellsche Gesetz.

Scheidet man wieder diejenigen Paare aus, die gerade in Wechselwirkung stehen, so erhält man

$$(48)\quad dN_{12} = A_{12}\, e^{-(\alpha+\beta)\frac{J}{2}\dot{\vartheta}^2 - \alpha\frac{m_2}{2}(\dot{x}_2^2 + \dot{y}_2^2)}\, d\vartheta\, d\dot{\vartheta}\, dx_2\, d\dot{x}_2\, dy_2\, d\dot{y}_2\,.$$

Von diesem Ausdruck unterscheidet sich (47) durch Glieder im Exponenten, die nur Lagekoordinaten enthalten. Demnach erhält man für die Energiemittelwerte ohne weitere Rechnung

(49) $$\frac{\overline{J\dot{\vartheta}^2}}{2} = \frac{1}{2(\alpha+\beta)},$$

(50) $$\frac{\overline{m_2\dot{x}_2^{\,2}}}{2} = \frac{\overline{m_2\dot{y}_2}}{2} = \frac{1}{2\alpha},$$

und zwar gelten diese Ergebnisse bis auf Zusatzglieder von der Ordnung $\nu^{-4}$.

Im Falle des Oszillators haben wir die Konstante $\beta$ aus der Forderung bestimmt, daß im Grenzfalle $\nu = \infty$ die mittlere Energie des Oszillators verschwinden soll. Diese Forderung kann beim Rotator natürlich nicht erhoben werden, denn bei ihm steigt die Energie mit $\nu$ ins Unendliche; unsere Betrachtungen gelten jetzt auch gar nicht für den Grenzfall $\nu = \infty$, sondern lediglich für den Grenzfall $\nu\tau = \infty$. Es muß darum auch zunächst festgestellt werden, unter welchen physikalischen Bedingungen dieser Fall vorliegt, und dafür muß wenigstens eine Schätzung der Stoßdauer auf dynamischer Grundlage versucht werden.

Untersucht man nun den Stoßvorgang zwischen einem freien und einem *starr* gebundenen Atom auf Grund eines Kraftgesetzes $f(r) = \gamma r^{-n}$ und definiert die Stoßdauer so, wie wir es auf S. 635 getan haben, so erweist sich für *zentrale* Stöße $\tau \sim L_2^{-\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{n-1}\right)}$, wenn $L_2$ wieder die kinetische Energie des freien Atoms bedeutet. Demnach ist im Mittel $\tau \sim T^{-\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{n-1}\right)}$; da andererseits in demjenigen Temperaturbereich, wo Gleichverteilung herrscht, $\nu \sim T^{1/2}$ ist, liegt der klassische Fall $\nu\tau < 1$ bei hohen Temperaturen, und der von uns untersuchte Grenzfall bei tiefen Temperaturen vor. Dabei werden Abweichungen von der Gleichverteilung und somit auch der von uns behandelte Grenzfall bei um so höheren Temperaturen eintreten, je kleiner das Trägheitsmoment des Rotators ist.

Unsere Formeln sind mit der Annahme vereinbar, daß eine Nullpunktsenergie $E_0$ bei Rotatoren existiert; man braucht dafür nur für ihren Gültigkeitsbereich

(51) $$\frac{1}{2(\alpha+\beta)} = E_0,$$

d. h. also

(52) $$\beta = \frac{1}{2E_0} - \frac{1}{kT}$$

zu setzen. Dabei soll $E_0$ nicht von der Temperatur abhängen, kann aber möglicherweise noch Funktion des Trägheitsmoments $J$ sein.[1]) Dynamisch ist die Nullpunktsenergie so zu erklären, daß bei der Abkühlung eines Körpers, der Rotatoren enthält, schließlich eine Temperatur erreicht wird, bei der die Stöße zu langsam erfolgen, um den Rotatoren den Rest ihrer Energie zu entziehen.

### § 3. Lineare Oszillatoren für beliebige Werte von $\nu$ und $T$.

Die Ausführungen der beiden ersten Paragraphen zeigen, daß bei Oszillatoren und Rotatoren auf Grund der dynamischen Verhältnisse Abweichungen vom Gleichverteilungssatze bei tiefen Temperaturen zu erwarten sind, wenn die endliche Dauer der Stöße berücksichtigt wird. Die Abweichungen müssen bei um so höheren Temperaturen einsetzen, je größer die Eigenfrequenz der Oszillatoren und je kleiner das Trägheitsmoment der Rotatoren ist. Unsere bisherigen Rechnungen ergeben aber nur eine asymptotische Lösung für den Grenzfall $\nu\tau \gg 1$.

Es ist einleuchtend, daß ein stetiger Übergang zwischen unseren Lösungen ($\nu\tau \gg 1$) und der normalen Gleichverteilung ($\nu\tau \ll 1$) existieren muß; aber dieser Übergang würde sich nur durch vollständige Integration der dynamischen Probleme (3), (4) und (40), (41) gewinnen lassen. Es müßten diejenigen allgemein gültigen Bewegungsinvarianten aufgestellt werden, die für große Werte von $\nu\tau$ in unsere Gleichungen (13) bzw. (46) übergehen. Da diese Aufgabe an mathematischen Schwierigkeiten scheitert, wollen wir, um wenigstens einen qualitativen Überblick für beliebige Werte von $\nu\tau$ zu gewinnen, den Fall des Oszillators im folgenden unter vereinfachenden rechnerischen Annahmen behandeln.

Ein Blick auf die Gleichungen (7) und (4) lehrt, daß das dynamische Problem integrabel wird, wenn die beim Stoß wirksamen Kraftkomponenten als Funktionen der Zeit bekannt sind. Wäre das Problem gelöst, so ließen sich diese Zeitfunktionen bestimmen. Wir wollen umgekehrt annehmen, daß die Kräfte explizit als Funktionen der Zeit gegeben sind und wollen über diese Funktionen geeignete Annahmen machen. Zur weiteren Vereinfachung der Rechnung wollen wir ein noch elementareres dynamisches Modell als im ersten Paragraphen betrachten, indem wir die Bewegungsfreiheit auf eine Koordinate beschränken. An dem so entstehenden „linearen Körper" treten die prinzipiell wichtigen Punkte bereits zutage, es sei aber bemerkt, daß *diese* Vereinfachung für die Durchführbarkeit der Rechnung nicht wesentlich ist.

---

[1]) Wollte man es z. B. als erwiesen ansehen, daß Rotatoren eine Nullpunktsenergie vom Betrage $h\nu/4\pi$ haben (vgl. Anm. S. 632), so würde sich daraus $E_0 = \frac{h^2}{8\pi^2 J}$ errechnen.

Wir nehmen also nunmehr an, die elastisch gebundenen Atome $m_1$ und die freien Atome $m_2$ seien nur auf einer Geraden beweglich, die wir zur $x$-Achse wählen. Der mittlere Abstand sei, wie bisher, groß gegen die Wirkungssphäre, und zwischen je zwei gebundenen Atomen mögen sich viele freie befinden. Unsere früheren Gleichungen (3) bis (8) bleiben bestehen, wenn man sich $r$ durch $|x_2 - x_1|$ ersetzt denkt.

Die beim Stoß wirksame Kraft denken wir uns in der Form

$$X(t) = X_0 g\left(\frac{t}{\tau}\right) \tag{53}$$

gegeben. $X_0$ soll eine Konstante sein und $g$ eine gerade Funktion[1]) der dimensionslosen Zahl $t/\tau$, die für Werte $\left|\frac{t}{\tau}\right| > 1$ mit wachsendem $\left|\frac{t}{\tau}\right|$ schnell gegen 0 abfällt und integrabel ist. Damit ist $\tau$ als ein Maß der Stoßdauer charakterisiert. Ferner sei noch über $X_0$ und $g$ so verfügt — was immer möglich ist —, daß

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(s)\, ds = 1\,, \tag{54}$$

und somit

$$\int_{-\infty}^{+\infty} X(t)\, dt = X_0 \tau \tag{55}$$

---

1) Die Beschränkung auf gerade Funktionen ist wiederum nicht wesentlich; die Formeln werden aber etwas schwerfälliger, wenn man diese Annahme fallen läßt. Wir haben ferner mit dem Ansatz (53) so über den Nullpunkt der Zeit verfügt, daß er mitten im Stoß angenommen wird; auch diese Einschränkung ist unwesentlich und kann durch eine Substitution $t' = t - t_0$ behoben werden.

wird. Dann ist $X_0$ ein Maß für die Größe der Kraft während des Stoßes.

Die Stoßdauer ist natürlich nicht als Konstante, sondern als Funktion der Anfangsbedingungen zu denken; als solche können angenommen werden die Einzelenergien $E_1$ und $E_2$ der beiden Massenpunkte, die Lage von $m_2$ und die Phase von $m_1$ zu irgendeinem Zeitpunkte vor dem Stoße. Die Stoßzeit darf aber nicht als beliebige Funktion der Anfangsdaten angesehen werden. Der umgekehrte Stoß, der durch Umkehr aller Geschwindigkeiten in irgendeinem Zeitpunkte nach dem Stoße entsteht, muß dynamisch ebensogut möglich sein, wie der direkte, und muß die gleiche Stoßdauer ergeben. Demnach darf $\tau$ nur als Funktion solcher Kombinationen der Anfangsdaten angesehen werden, die beim Stoß ungeändert bleiben; oder mit anderen Worten: die Stoßzeit ist selbst eine Stoßinvariante.

Wir wollen mit der Gleichung (7) zu reellen Werten übergehen; dann wird unter Einführung der Amplitude $A$ und einer Phasenkonstante $\vartheta$:

$$(56)\quad \left\{\begin{aligned} x_1 = A \sin(\nu t + \vartheta) &+ \frac{\sin \nu t}{\nu m_1}\int \cos \nu t\, X(t)\, dt \\ &- \frac{\cos \nu t}{\nu m_1}\int \sin \nu t\, X(t)\, dt. \end{aligned}\right.$$

Substituiert man hier (53) und unterscheidet die Variabeln nach dem Stoß von denen vor dem Stoß durch einen Akzent, so erhält man unter Berücksichtigung des Umstandes, daß $g$ gerade vorausgesetzt wurde,

$$(57)\qquad x_1 = A \sin(\nu t + \vartheta)$$

vor dem Stoß, und

$$(58)\quad x_1' = A' \sin(\nu t + \vartheta') = A \sin(\nu t + \vartheta) + \frac{X_0 \tau}{\nu m_1} \chi^{-1}(\nu \tau) \sin \nu t$$

nach dem Stoß.

Dabei ist nach Ersetzung von $t/\tau$ durch $s$

$$(59)\qquad \chi^{-1}(\nu\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \cos(\nu\tau \cdot s)\, g(s)\, ds$$

gesetzt. Die Integration in (59) ist streng genommen nur von einem negativ großen Werte von $t/\tau$ („vor dem Stoß“) bis zu einem positiv großen Werte („nach dem Stoß“) zu erstrecken; dafür können aber ohne Bedenken die Grenzen $-\infty$

und $+\infty$ gesetzt werden. Von der Funktion $\chi(\nu\tau)$ läßt sich aussagen, daß sie im $\lim \nu\tau = 0$ gegen 1 konvergiert, und im $\lim \nu\tau = \infty$ selbst unendlich wird. Erstere Eigenschaft folgt aus der Festsetzung (54), letztere aus der Tatsache, daß $\lim\limits_{\nu\tau=\infty} \chi^{-1}(\nu\tau) = 0$ ist, wie entweder aus der früher durchgeführten Betrachtung dieses Grenzfalles hervorgeht[1]), oder aus der Anwendung eines bekannten Satzes von Dirichlet auf die Gleichung (59).

Durch Differentiation von (57) und (58) erhält man

$$\dot{x}_1 = \nu A \cos(\nu t + \vartheta), \tag{60}$$

$$\dot{x}_1' = \nu A' \cos(\nu t + \vartheta') = \nu A \cos(\nu t + \vartheta) + \frac{X_0 \tau}{m_1} \chi^{-1}(\nu\tau) \cos \nu t. \tag{61}$$

Nun gelten die Gleichungen (58) und (61) für alle Zeiten nach dem Stoß; setzt man also für $t$ ein ganzzahliges Vielfaches von $2\pi/\nu$, also etwa $t = z \cdot 2\pi/\nu$, wo $z$ eine ganze Zahl und so groß ist, daß $z \cdot 2\pi/\nu$ der Zeit „nach dem Stoß“ angehört, so findet man aus (58) und (61)

$$A' \sin \vartheta' = A \sin \vartheta, \tag{62}$$

$$\nu A' \cos \vartheta' = \nu A \cos \vartheta + \frac{X_0 \tau}{m_1} \chi^{-1}(\nu\tau). \tag{63}$$

Aus der zweiten dieser Gleichungen läßt sich nun noch $X_0$ eliminieren. Durch Integration der Gleichung (4) nach der Zeit findet man nämlich unter Berücksichtigung von (55)

$$m_2 \dot{x}_2 - m_2 \dot{x}_2' = X_0 \tau, \tag{64}$$

so daß man aus (63) erhält

$$m_1 \chi(\nu\tau) \nu A' \cos \vartheta' + m_2 \dot{x}_2' = m_1 \chi(\nu\tau) \nu A \cos \vartheta + m_2 \dot{x}_2. \tag{65}$$

Sehen wir also von der Stoßperiode ganz ab und vergleichen nur die Werte der Variablen vor und nach dem Stoße, so gestatten die Gleichungen (62) und (65) zusammen mit dem Energieintegral

$$E = \frac{m_1 \nu^2}{2} A^2 + \frac{m_2}{2} \dot{x}_2^2 = \frac{m_1 \nu^2}{2} A'^2 + \frac{m_2}{2} \dot{x}_2'^2 \tag{66}$$

die Werte $A'$, $\vartheta'$, $\dot{x}_2'$ aus $A$, $\vartheta$, $\dot{x}_2$ zu berechnen, sobald $\tau$ als bekannt angenommen wird.

---

[1]) Man vgl. etwa die Gleichung (58) mit (11).

Zugleich haben wir mit den linken oder rechten Seiten von (62) und (65), wie die Form dieser Gleichungen zeigt, die gesuchten „Stoßinvarianten“ gefunden, sofern wiederum von der Stoßperiode selbst abgesehen wird. Man erkennt ohne weiteres, daß (65) im Grenzfall $\nu = 0$ in das Schwerpunktsintegral übergeht, denn es ist $\lim\limits_{\nu\tau = 0} \chi(\nu\tau) = 1$, und, wie aus (60) hervorgeht, $\nu A \cos\vartheta$ die konstante Geschwindigkeit, in die $\dot{x}_1$ im Grenzfall $\nu = 0$ übergeht. Da $\chi(\nu\tau)$ mit wachsendem $\nu$ über alle Grenzen wächst, kann man die Invariante (65) so auffassen, als ob die für die Berechnung der Schwerpunktsbewegung maßgebende Masse $m_1 \chi(\nu\tau)$ mit zunehmender elastischer Bindung unbegrenzt zunimmt.

Die Form der Gleichungen (62) und (65) ist für das Folgende nicht brauchbar; wir quadrieren darum noch beide Gleichungen und erhalten dann durch Addition folgenden ebenfalls invarianten Ausdruck

$$I = m_1^2 \nu^2 \chi^2(\nu\tau) A^2 + 2m_1 m_2 \nu \chi(\nu\tau) \cos\vartheta A \dot{x}_2 + m_2^2 \dot{x}_2^2. \tag{67}$$

Diese Invariante geht für den Grenzfall $\nu = 0$ in das Quadrat des Schwerpunktsintegrals und im Grenzfall $\nu = \infty$, in Übereinstimmung mit dem früher Abgeleiteten, in die mit $2m_1 \chi^2(\nu\tau)$ multiplizierte asymptotische Invariante

$$E_1 = \frac{m_1 \nu^2}{2} A^2 = \frac{a}{2} x_1^2 + \frac{m_1}{2} \dot{x}_1^2 \tag{68}$$

über.

Wir wollen noch für die Funktion $X(t)$ (Gleichung (58)) zwei spezielle, im übrigen völlig willkürliche, Beispiele angeben. Nimmt man für das Kraftgesetz den unstetigen Verlauf

$$g\left(\frac{t}{\tau}\right) = \begin{cases} 1, & \left|\frac{t}{\tau}\right| < \frac{1}{2}, \\ 0, & \left|\frac{t}{\tau}\right| > \frac{1}{2}, \end{cases} \tag{69}$$

so ergibt sich

$$\chi(\nu\tau) = \frac{\frac{\nu\tau}{2}}{\sin\frac{\nu\tau}{2}}. \tag{70}$$

Setzt man dagegen

$$g\left(\frac{t}{\tau}\right) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{t^2}{\tau^2}}, \quad -\infty \leqq t \leqq +\infty, \tag{71}$$

so wird

$$\chi(\nu\tau) = e^{\nu^2\tau^2}. \tag{72}$$

Wir gehen jetzt zur statistischen Betrachtung über und gewinnen eine stationäre Zustandsverteilung in derselben Weise, wie in dem früher betrachteten Grenzfall. Im Interesse der später auszuführenden Integrationen empfiehlt es sich, von vornherein statt der Variablen $x_1$ und $\dot{x}_1$ die Amplitude $A$ und die Phasenkonstante $\vartheta$ einzuführen. Es ist dann das Produkt der Differentiale $d\dot{x}_1\, dx_1$ durch $\nu A\, dA\, d\vartheta$ zu ersetzen.

Wir setzen also für die Zahl der Paare von Atomen erster und zweiter Art, deren Phasenpunkt in der Phasenzelle

$$d\omega = A\, dA\, d\vartheta\, d\dot{x}_2 \tag{73}$$

liegt,

$$dN_{12} = C e^{-\alpha E - \beta' I}\, d\omega, \tag{74}$$

wo $E$ und $I$ durch (66) bzw. (67) gegeben sind.

Es ist zu bemerken, daß die „Schwerpunktsinvariante (65)“ für die Aufstellung des statistischen Gesetzes nicht brauchbar ist, weil sie eine von Null verschiedene mittlere Geschwindigkeit für die Atome $m_2$ liefern würde. Bei dem Ansatz (74) ergibt sich die mittlere Geschwindigkeit beider Atomsorten gleich Null, aber er liefert für die freien Atome nicht genau die Maxwellsche Verteilung. Darüber sind einige Worte zu sagen.

Wir gehen dafür von dem Grenzfall $\nu = 0$ aus; in diesem Falle reduziert sich unser „linearer Körper“ auf ein „lineares Gas“, das aus zwei Atomsorten besteht, mit dem Verteilungsgesetz (vgl. S. 650)

$$dN_{12} = C e^{-\alpha\left(\frac{m_1}{2}\dot{x}_1^2 + \frac{m_2}{2}\dot{x}_2^2\right) - \beta'(m_1^2\dot{x}_1^2 + 2m_1 m_2 \dot{x}_1\dot{x}_2 + m_2^2\dot{x}_2^2)}\, d\dot{x}_1\, d\dot{x}_2. \tag{75}$$

Dieses Verteilungsgesetz liefert zwar formal für die Geschwindigkeiten $\dot{x}_1$ und $\dot{x}_2$ einzeln genommen das Maxwellsche Gesetz, wie man durch Integration nach $d\dot{x}_2$ bzw. $d\dot{x}_1$ feststellen kann; es besteht aber der wesentliche Unterschied, daß $dN_{12}$ nicht einfach proportional dem Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten für die Geschwindigkeiten $\dot{x}_1$ und $\dot{x}_2$ ist. Der Stoßzahlansatz ist also aufgegeben und eine Koppelung der Geschwindigkeiten angenommen, wie sie von **Burbury** nachdrücklich gefordert worden ist.[1])

Bei **Maxwell** wird als unabhängiges Elementarereignis das Auftreten einer Geschwindigkeit von gegebenen Komponenten $\xi, \eta, \zeta$ angesehen; daher wird die Existenz einer Verteilungsfunktion $F(\xi, \eta, \zeta)$ *vorausgesetzt*, derart, daß

$$dN = F(\xi, \eta, \zeta)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta \tag{76}$$

die Anzahl der Atome von der gegebenen Geschwindigkeit ist. Nun ist aber das Auftreten einer bestimmten Geschwindigkeit kein unabhängiges Ereignis, weil das einzelne Atom kein dynamisch unabhängiges System ist. Es muß also $F$ so bestimmt werden, daß es durch die Stöße nicht gestört wird, was nur mit Hilfe des Stoßzahlansatzes gelingt.

Dem Ansatz (75) liegt dagegen die Auffassung zugrunde, daß als unabhängiges Elementarereignis, und damit als nicht mehr auflösbares Wahrscheinlichkeitselement, das Auftreten eines Paares von Atomen mit gegebenen Geschwindigkeiten zu gelten hat. Diese Auffassung ist allgemeiner und zulässiger als ein Ansatz von der Form (76), weil ein Paar von Atomen mit höherem Rechte als dynamisch unabhängiges System angesehen werden kann, als ein einzelnes Atom. In der Tat gehen ja bei Stößen in verdünnten Gasen immer Paare von Geschwindigkeiten (vektoriell verstanden) in andere Paare über. Es muß aber ausdrücklich betont werden, daß auch ein Ansatz von der Form

$$dN_{12} = \Phi(\xi, \eta, \zeta, \xi_1, \eta_1, \zeta_1)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\;\; d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1 \tag{77}$$

nur eine Approximation darstellt, die nur dann zulässig ist, wenn das Gas so verdünnt ist, daß ausschließlich binäre Stöße berücksichtigt zu werden brauchen. Im allgemeinsten Falle muß als unabhängiges Wahrscheinlichkeitselement das Auftreten eines Zustandes gelten, bei dem sämtliche Koordinaten und Geschwindigkeiten des betrachteten Systems vorgeschriebene — natürlich mit den Bedingungen des Systems verträgliche — Werte haben. Es mag im übrigen betont werden, daß der „Paaransatz" keineswegs wesentlich für unsere Betrachtungen ist. Der Ansatz (74) liefert auch eine stationäre Verteilung, wenn man eine Gesamtheit von Systemen be-

---

1) S. H. **Burbury**, Phil. Mag. . (5) 50. S. 584. 1900.

trachtet und unter $d\,N_{12}$ die Zahl derjenigen Systeme versteht, deren sämtliche Koordinaten und Geschwindigkeiten in einer gegebenen Zelle des Gesamtphasenraumes liegen. Man muß dann nur unter $d\,\omega$ diese Zelle, unter $E$ die Systemenergie und unter $I$ die Summe sämtlicher binärer Invarianten von der Form (67) verstehen. Wesentlich für unsere Betrachtungen ist dagegen die Beschränkung auf *binäre* Invarianten, und dafür ist der Paaransatz ein bequemer Ausdruck.

Der Ansatz (75) liefert für die beiden Atomsorten verschiedene mittlere lebendige Kräfte. Man findet nämlich

$$\left\{\begin{aligned} \overline{\frac{m_1 \dot{x}_1^2}{2}} &= \frac{1}{2\alpha}\,\frac{1+\frac{2\beta'}{\alpha}\,m_2}{1+\frac{2\beta'}{\alpha}\,(m_1+m_2)}\,, \\ \overline{\frac{m_2 \dot{x}_2^2}{2}} &= \frac{1}{2\alpha}\,\frac{1+\frac{2\beta'}{\alpha}\,m_1}{1+\frac{2\beta'}{\alpha}\,(m_1+m_2)}\,, \end{aligned}\right. \tag{78}$$

und der Gleichverteilungssatz wäre somit auch für translative Bewegungen ungültig. Da kein Grund dafür vorliegt, eine so weit gehende Annahme zu machen, wenigstens für Temperaturen, die nicht sehr tief sind, wollen wir im folgenden annehmen, daß $\beta'/\alpha$ eine endliche Konstante und

$$\frac{2\beta'}{\alpha}(m_1+m_2) \ll 1 \tag{79}$$

ist. Dadurch reduziert sich (75) auf das Maxwellsche Gesetz und die Konstantenbestimmung (35) bleibt bestehen.

Unter der Annahme (79) vereinfacht sich das Verteilungsgesetz (74) zu[1])

$$d\,N_{12} = C'\,e^{-\alpha\left(\frac{m_1 \nu^2}{2}A^2+\frac{m_2}{2}\dot{x}_2^2\right)-\beta' m_1^2 \nu^2 \chi^2 A^2}\,A\,d\,A\,d\dot{x}_2\,. \tag{80}$$

Durch die Anwesenheit der Atome $m_1$ wird also dann das Maxwellsche Verteilungsgesetz der freien Atome nicht gestört.

Es bleiben nun noch die Energiemittelwerte zu berechnen. Dazu ist zu bemerken, daß die Berechnung nicht durchführbar ist, solange nicht $\tau$ als Funktion der Zustandsvariablen bekannt ist. Entsprechend dem orientierenden Charakter der vorliegenden Rechnungen wollen wir für $\tau$ seinen Mittelwert gesetzt denken, d. h. also annehnen, daß $\tau$ nur Funktion der absoluten Temperatur sei.

---

[1]) In einem Häufigkeitsgesetz von der Form $x e^{-p x^2 - 2 q x} dx \; (0 < x < \infty)$ kann der Exponent $2 q x$ neben $p x^2$ vernachlässigt werden, wenn $2 q \overline{x} \ll p \overline{x^2}$ ist, und das führt zur Bedingung $q \ll p^{1/2}$.

Indem man zuerst nach $\dot{x}_2$, dann nach $A$ und schließlich nach $\vartheta$ integriert, findet man aus (74)

$$(81)\quad \left\{\begin{aligned} \int d N_{12} = \frac{2\sqrt{2}\cdot\pi^{3/2}\,C}{\alpha^{3/2}\,m_1\,\nu^2\,m_2^{1/2}}\left(1+\frac{2\beta'}{\alpha}m_1\chi^2\right)^{-\frac{1}{2}} \\ \cdot\left(1+\frac{2\beta'}{\alpha}m_2+\frac{2\beta'}{\alpha}m_1\chi^2\right)^{-\frac{1}{2}}, \end{aligned}\right.$$

$$(82)\quad \overline{E_1} = \frac{1}{\alpha}\,\frac{1+\frac{2\beta'}{\alpha}m_2+\frac{2\beta'}{\alpha}m_1\chi^2+\frac{2\beta'^2}{\alpha^2}m_1 m_2\chi^2}{\left(1+\frac{2\beta'}{\alpha}m_1\chi^2\right)\left(1+\frac{2\beta'}{\alpha}m_2+\frac{2\beta'}{\alpha}m_1\chi^2\right)},$$

$$(83)\quad \overline{\frac{m_2\dot{x}_2^2}{2}} = \frac{1}{2\alpha}\,\frac{1+\frac{2\beta'}{\alpha}m_1\chi^2}{1+\frac{2\beta'}{\alpha}m_2+\frac{2\beta'}{\alpha}m_1\chi^2}\,.$$

Aus den beiden letzten Formeln erkennt man, daß $\overline{\frac{m_2\dot{x}_2^2}{2}}$ für alle Werte von $\nu\tau$ endlich bleibt und mit wachsendem $\nu\tau$ gegen $1/2\alpha$ konvergiert, während $\overline{E_1}$ mit wachsendem $\nu\tau$ gegen 0 strebt; und zwar gilt das, wie immer die Konstanten $\alpha$ und $\beta'$ bestimmt werden, wenn sie nur endlich bleiben.

Insbesondere unter der Annahme (79) erhält man aus (82), (83) oder unmittelbar aus (80)

$$(84)\quad \overline{E_1} = \frac{1}{\alpha}\,\frac{1}{1+\frac{2\beta'}{\alpha}m_1\chi^2},$$

$$(85)\quad \overline{\frac{m_2\dot{x}_2^2}{2}} = \frac{1}{2\alpha}\,.$$

Damit ist also gezeigt, daß auf Grund des Verteilungsgesetzes (74) die mittlere Energie der linearen Oszillatoren mit unbegrenzt zunehmendem $\nu\tau$ gegen Null konvergiert, auch dann, wenn über die Konstante $\beta'$ so verfügt wird, daß für freie Atome das Maxwellsche Verteilungsgesetz praktisch bestehen bleibt. Im übrigen erweist sich der Energieinhalt der Oszillatoren als Funktion von $\nu\tau$; er geht für kleine Werte von $\nu\tau$ in den Gleichverteilungswert $k\,T$ über, und zwar mit derselben Annäherung, mit der die Gleichverteilung für freie Atome gilt.

Die drei Konstanten unserer Verteilungsfunktion $C$, $\alpha$ und $\beta'$ sind aus den Bedingungen des Problems zu bestimmen. Wesentlich für unsere Betrachtungen ist die Annahme eines von Null verschiedenen „Koppelungsfaktors $\beta'$“; über seine Größe kann die Theorie nichts aussagen, sondern sein numerischer Betrag muß aus empirischen Daten ermittelt werden. Nehmen wir also an, unser „linearer Körper“ bestehe aus $N_1$ Atomen $m_1$ und $N_2$ Atomen $m_2$, so muß für irgendeine Temperatur, bei der bereits Abweichung von der Gleichverteilung vorliegt, bekannt sein, wie sich die Gesamtenergie $E$ auf den „festen“ und den „gasförmigen“ Bestandteil des Systems verteilt. Bedeuten $E_1$ und $E_2$ die betreffenden Anteile ($E = E_1 + E_2$), so bestimmen sich die drei Konstanten aus den Gleichungen

$$(86) \qquad \left\{ \begin{aligned} N_1 N_2 &= \int d N_{12}\,, \\ E_1 &= N_1 \overline{E}_1\,, \\ E_2 &= N_2 \overline{\frac{m_2 \dot{x}_2^2}{2}}\,. \end{aligned} \right.$$

In die rechten Seiten dieser Gleichungen sind streng genommen die Ausdrücke (81), (82) und (83) einzusetzen. Aus den oben (S. 653) angegebenen Gründen muß aber $\beta'$ der einschränkenden Bedingung (79) genügen, und wir werden demgemäß nur solche Kraftgesetze zuzulassen haben, die unter Wahrung der Bedingung (79) Anschluß an die Erfahrung geben. Dann dürfen auch die Formeln (82) und (83) durch die einfacheren Ausdrücke (84) und (85) ersetzt werden, wobei $\alpha$ durch (35) bestimmt ist.

Bei der Betrachtung des Grenzfalles $\nu\tau > 1$ mußten wir, um der Helmholtzschen Forderung genügen zu können, die Annahme machen, daß $\beta$ mit wachsendem $\nu$ über alle Grenzen wächst (S. 640, 641). Wir haben jetzt gezeigt, daß auf Grund des Ansatzes (74) der Helmholtzschen Forderung stets und ohne weitere Annahme genügt wird; unsere gegenwärtige Untersuchung beantwortet auch die Frage, in welcher Weise das früher benutzte $\beta$ mit $\nu$ ins Unendliche wächst. Denn $\beta$ steht mit unserem jetzigen $\beta'$, wie ein Vergleich der Ansätze (74) und (25) zeigt, in dem Zusammenhang

$$\beta' = 2 m_1 \chi^2 (\nu \tau) \beta. \tag{87}$$

Die Folgerungen über den Energieinhalt linearer Oszillatoren, die wir aus der Theorie gezogen haben, stehen in Übereinstimmung mit der Erfahrung, wenn man die Hypothese einführt, daß unser $\nu \tau$ mit dem $h \nu / 2 \pi k T$ [1]) der Planckschen Formel identifiziert werden darf.[2]) Damit wäre zugleich eine dynamische Deutung der Planckschen Konstante $h$ gegeben; es würde sich nämlich folgern lassen, daß die Stoßdauer umgekehrt proportional der absoluten Temperatur, und das Produkt der Stoßdauer $\tau$ in die Energie $2 \pi k T$ gleich dem elementaren Wirkungsquantum ist.

Wenn auch die ausgesprochene Hypothese naheliegend ist, so möchten wir sie doch nur mit allem Vorbehalt aussprechen; ihre Zulässigkeit hängt im wesentlichen davon ab, ob es gelingen wird, die hier entwickelten Gedanken auch auf anderen Anwendungsgebieten der Quantentheorie zur Deutung der Erscheinungen heranzuziehen. In diesem Zusammenhange sei nur daran erinnert, daß schon Sommerfeld[3]) die Bremszeit der Elektronen bei der Erzeugung der Röntgenstrahlen mit Erfolg zu dem Planckschen Wirkungsquantum in Beziehung gesetzt hat.

Wir sehen davon ab, die Formeln, die sich für den Energieinhalt eines linearen Oszillators ergeben, wenn man in (84) etwa die speziellen Ansätze (70) oder (72) einführt, mit dem Planckschen Gesetz zu vergleichen; denn die Kraftgesetze (69) und (71), die zu (70) und (72) führen, sind völlig willkürlich. Man kann umgekehrt die Frage aufwerfen, wie die Funktion $\chi(\nu \tau)$ bestimmt werden müßte, und welche Form des Schwerpunktsintegrals (65) danach anzunehmen wäre, damit für den Energieinhalt des Oszillators die Plancksche Formel resultiert.

---

[1]) Man vgl. die Anmerkung auf S. 632.

[2]) Etwas allgemeiner wäre die Annahme, daß die beiden dimensionslosen Zahlen $\nu \tau$ und $h \nu / 2 \pi k T$ sich nur um einen numerischen Faktor von der Größenordnung 1 unterscheiden. Wegen der Unbestimmtheit, die schon der Erklärung von $\tau$ anhaftet, sehen wir von der Einführung eines solchen Faktors ab.

[3]) A. Sommerfeld, Sitzungsber. d. kgl. Bayr. Akad. 1911. S. 1.

Da unsere Formel (84) für $\nu\tau = 0$ nicht gegen $1/\alpha = kT$ konvergiert, sondern gegen den nur wenig davon verschiedenen Wert

$$\frac{kT}{1 + \frac{2\beta'}{\alpha} m_1},$$

muß gefordert werden

$$\frac{1}{1 + \varepsilon\chi^2(z)} = \frac{1}{1 + \varepsilon} \, \frac{z}{e^z - 1}, \tag{88}$$

wenn

$$\nu\tau = \frac{h\nu}{2\pi kT} = z, \qquad \frac{2\beta'}{\alpha} m_1 = \varepsilon \tag{89}$$

gesetzt wird. Daraus ergibt sich

$$\chi^2(z) = \frac{(e^z - 1)(1 + \varepsilon) - z}{\varepsilon z}. \tag{90}$$

Das so bestimmte $\chi(z)$ konvergiert für $z = 0$ gegen 1 und für $z = \infty$ gegen $\infty$, wie es sein muß. Die Funktion $\chi(z)$ läßt sich demnach in der gewünschten Weise ermitteln, wie immer $\varepsilon$ vorgeschrieben wird, also auch wenn $\varepsilon$ eine kleine Zahl ist, wie es für die Gültigkeit von (84) erforderlich war.

Wenn $\chi(z)$ bekannt ist, läßt sich die Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der Stoßkraft auf eine Quadratur zurückführen. Denn die Gleichung (59) stellt bei gegebenem $\chi(z)$ eine Integralgleichung für $g(s)$ dar, deren Lösung nach dem Fourierschen Theorem durch

$$g(s) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \chi^{-1}(z) \cos(sz)\, dz \tag{91}$$

gegeben ist.[1] Wir möchten aber auf die so gekennzeichnete Bestimmung von $\chi(z)$ und $g(s)$ keinen sonderlichen Wert legen, weil man auch aus der Kenntnis von $g(s) = g\left(\frac{t}{\tau}\right)$ noch keinen Rückschluß auf die beim Stoß wirkenden Kräfte als Funktion des Abstandes der stoßenden Teilchen ziehen kann.[2] Es müßte vielmehr gezeigt werden, daß man aus plausiblen Annahmen über die Wirkungsweise der Kräfte zu einer Funktion $\chi(z)$ gelangen kann, die sich nicht merklich von (90) unterscheidet.

---

[1] Man vgl. H. Weber, Die partiellen Differentialgleichungen der mathematischen Physik. Bd. I. § 19. Braunschweig 1910.

[2] Es ist auch darauf hinzuweisen, daß das angegebene Verfahren nur dann zu einer eindeutigen Bestimmung von $\chi(z)$ führt, wenn an der Forderung festgehalten wird, daß $\beta'/\alpha$ eine Konstante sein soll (vgl. S. 653). Andererseits braucht es nicht zu befremden, daß dieser Quotient in die

Wesentlich scheint uns dagegen der Nachweis, daß der Energieinhalt eines Oszillators Funktion von $\nu\tau$ ist. Macht man die schon oben ausgesprochene Annahme, daß $\nu\tau$ mit $h\nu/2\pi k T$ identifiziert werden darf, so wird die Stoßdauer, wie auch bereits erwähnt, umgekehrt proportional mit der absoluten Temperatur. Hält man diese Folgerung mit der früher (S. 645) angegebenen Schätzung der Stoßdauer zusammen, so sind die beiden Werte nur vereinbar, wenn man $n = 3$ setzt, d. h. also, wenn man annimmt, daß die Stoßkräfte umgekehrt proportional mit dem Kubus der Entfernung abnehmen. Eine solche Folgerung ist einigermaßen überraschend, da man Grund zu der Annahme hat, daß die Abnahme der beim Stoß wirksamen Kräfte mit der Entfernung sehr viel schneller erfolgt. Demgegenüber möchten wir betonen, daß einerseits die Schätzung der Stoßdauer auf S. 645 auf sehr vereinfachten Annahmen und einer einigermaßen willkürlichen Definition des Begriffs der Stoßdauer beruht; andererseits ist für das $\tau$ vielleicht nur die mittlere Phase des Stoßvorganges maßgebend, bei der die Kräfte am stärksten sind. Während der größten Annäherung zweier stoßender Moleküle ist aber ein Kraftgesetz mit $n = 3$ durchaus nicht unmöglich, zumal wenn man an einen elektrischen Ursprung dieser Kräfte denkt.[1])

Für den Zahlenwert der Stoßdauer erhält man aus der Gleichsetzung von $\nu\tau$ und $h\nu/2\pi k T$ die Aussage

$$\tau = 7{,}59 \cdot 10^{-12}\, T^{-1}\ \text{sec.} \tag{92}$$

Von den mit dieser Formel berechneten Stoßzeiten läßt sich nur so viel sagen, daß sie mit den Forderungen der kinetischen Gastheorie nicht im Widerspruch stehen. Für $T = 273$ ergibt sich $\tau = 2{,}78 \cdot 10^{-14}$; dagegen ist z. B. die Zeit, die zwischen zwei Stößen vergeht, in Sauerstoff bei Normalumständen $\tau' = 1{,}65 \cdot 10^{-10}$. Erstere Zahl ist klein gegen letztere, wie es die Gastheorie für ihre Gültigkeit voraussetzt;

---

Bestimmung von $\chi(x)$, und damit von $g(s)$ eingeht [vgl. Formel (90)]; denn diese Funktionen stellen nach der Art, wie sie eingeführt sind, nur einen gewissen *mittleren* Funktionsverlauf dar.

1) P. Debye, Physik. Zeitschr. **22**. S. 302. 1921.

erst bei außerordentlich niedrigen Temperaturen würde das nicht mehr zutreffen.

Zum Schluß möchten wir nochmals betonen, daß alle von uns aufgestellten Häufigkeitsansätze nur hinreichende Bedingungen für Stationarität des Zustandes darstellen. Wir glauben aber den Beweis erbracht zu haben, daß es mit den allgemein anerkannten und gebrauchten Prinzipien der klassischen statistischen Mechanik möglich ist, Abweichungen von der Gleichverteilung und das Absinken des Energieinhalts der Oszillatoren auf Null zu erklären.

Mit dem Gleichverteilungssatz fällt natürlich auch die oft ausgesprochene Folgerung, daß die statistische Mechanik mit Notwendigkeit zum Rayleighschen Strahlungsgesetz führt. Macht man, wie wir es getan haben, die Hypothese, daß die Stoßdauer umgekehrt proportional der absoluten Temperatur ist, und kombiniert unseren Ausdruck (84) mit der Planckschen Formel, die den Energieinhalt eines monochromatischen Oszillators mit der Strahlungsdichte im umgebenden stationären Strahlungsfelde in Beziedung setzt, so gelangt man in bekannter Weise zu einer Strahlunsgformel. Die so gewonnene Strahlungsformel steht unter allen Umständen mit dem Wienschen Verschiebungsgesetz im Einklang und unterscheidet sich insbesondere beliebig wenig vom Planckschen Strahlungsgesetz, wenn man die Funktion $\chi(\nu\tau)$ aus der Gleichung (90) bestimmt.

## Zusammenfassung.

§ 1. Es wird das statistische Gleichgewicht zwischen frei beweglichen und elastisch an Ruhelagen gebundenen Atomen behandelt, und zwar für den Grenzfall, daß die Eigenschwingungsdauer klein ist gegen die Stoßdauer. Die Untersuchung geht auf die Mechanik des Stoßes zwischen einem freien und einem gebundenen Atom zurück, und es wird für den betrachteten Grenzfall eine Bewegungsinvariante gewonnen. Unter Berücksichtigung dieser Bewegungsinvariante neben der Energie wird eine stationäre Zustandsverteilung aufgestellt. Die so gewonnene Verteilung widerspricht dem Gleichverteilungssatze und läßt sich mit der Forderung in Einklang bringen, daß der Energieinhalt der Oszillatoren mit zunehmender Frequenz gegen Null konvergieren muß.

§ 2. In derselben Weise wird das statistische Gleichgewicht zwischen freien Atomen und Rotatoren in einer Ebene behandelt, wiederum unter Beschränkung auf den Fall, daß die Umdrehungsdauer klein ist gegen die Stoßdauer. Eine Abschätzung der letzteren zeigt, daß diese Voraussetzung für hinreichend tiefe Temperaturen zutrifft. In diesem Gebiete gilt der Gleichverteilungssatz nicht, und die Existenz einer Nullpunktsenergie ist mit der Theorie vereinbar.

§ 3. Die Bedingungen des ersten Paragraphen werden durch die Annahme vereinfacht, daß die Stoßkräfte explizit als Funktion der Zeit gegeben, und daß alle Bewegungen auf eine Koordinatenrichtung beschränkt sein sollen („linearer Körper"). Unter diesen Vereinfachungen läßt sich die Aufgabe für beliebige Werte der Schwingungsfrequenz $2\pi\nu$ und der Stoßzeit $\tau$ behandeln. Es wird ein stationäres Verteilungsgesetz gewonnen, demzufolge der Energieinhalt der linearen Oszillatoren mit unbegrenzt wachsendem $\nu\tau$ gegen 0 konvergiert. Unter der Annahme, daß $\nu\tau$ mit dem $h\nu/2\pi k T$ der Planckschen Formel identifiziert werden darf, läßt sich eine unbestimmt gebliebene, durch den zeitlichen Verlauf der Stoßkräfte bedingte Funktion so bestimmen, daß sich die Plancksche Formel für den Energieinhalt der Oszillatoren und damit für das Strahlungsgesetz mit beliebiger Annäherung ergibt.

Leipzig, im Februar 1924.

(Eingegangen 27. Februar 1924.)

## 3. *Beugungsfransen an Spaltaufnahmen mit Röntgenstrahlen;*

### *von B. Walter.*[1])

(Dem Andenken C. H. Winds gewidmet.)

(Hierzu Tafel I u. II.)

Wenn auch die Wellennatur der Röntgenstrahlen heute als sicher bewiesen angesehen werden kann, so ist es doch aus mehreren Gründen erwünscht, die früher im Interesse des Nachweises jener Natur — zumal von C. H. Wind — soviel gesuchte Tatsache, daß die Strahlen ebenso wie diejenigen des gewöhnlichen Lichtes auch beim Durchgang durch einen einfachen Spalt eine Beugung erfahren, auch jetzt noch festzustellen; vor allem, um auch auf diesem direktesten Wege die absolute Größe der Wellenlänge eines bestimmten Röntgenstrahls und damit zugleich auch die absolute Größe der damit zusammenhängenden Konstanten der Atomphysik sicher zu stellen.

Die unmittelbarste und sicherste Art nun, die Beugung einer Strahlung mit einem einfachen Spalt nachzuweisen, ist offenbar die, ein Bild dieses Spaltes *mit Beugungsfransen*, d. h. mit Intensitätsmaximis und -minimis neben dem eigentlichen Spaltbild, herzustellen; und dieses Ziel glaube ich nun mit den dieser Abhandlung beigegebenen Spaltaufnahmen, wenn auch noch in sehr unvollkommener, so doch in m. E. durchaus überzeugender Weise erreicht zu haben.

Zu den Versuchen diente, soweit die Spalte in Frage kommen, die gleiche Apparatur, wie sie bereits vor 15 Jahren

---

1) Den größten Teil des Inhaltes der vorliegenden Abhandlung habe ich bereits am 10. Februar d. J. auf der Tagung des Niedersächsischen Gauvereins der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Braunschweig vorgetragen; inzwischen sind aber noch einige Tatsachen hinzugekommen, welche meine damals noch etwas unsichere Auffassung der in meinen Beugungsaufnahmen in Frage kommenden Erscheinungen m. E. über allen Zweifel erhoben haben.

zu den analogen Versuchen von R. Pohl und mir[1]) benutzt wurde; d. h. von den Strahlen der Röntgenröhre wird zunächst durch einen vertikalen Spalt von etwa 6 μ Weite ein sehr schmales Bündel ausgeblendet, das zur Abbildung eines in etwa 75 cm Abstand von dem Spalt aufgestellten, damit parallelen zweiten Spaltes dient, der also den eigentlichen Beugungsspalt darstellt. Sein Querschnitt hatte bei diesen Versuchen stets die Form eines Keiles, der sich bei meinen hier zu beschreibenden neueren Aufnahmen von einer oberen Weite von etwa 40 μ auf eine Länge von etwa 18 mm nach unten hin bis zu vollständigem Schlusse verjüngte.

Hinsichtlich des Aussehens sowie auch der Ausrichtung der beiden Spalte muß ich auf die genannte Abhandlung verweisen.

Die photographische Platte, auf welcher der Beugungsspalt abgebildet wurde, befand sich wieder wie früher in ebenfalls 75 cm Abstand hinter diesem Spalt. Es wurden stets Hauffsche Ultrarapidplatten benutzt, die in ziemlich viel gebrauchter Hydrochinonmethollösung solange entwickelt wurden, bis in ihren nicht belichteten Teilen im roten Licht der Dunkelkammer deutlich die ersten Spuren des Schleiers zu erkennen waren. Ich führe dies an, weil nach meinen Beobachtungen der Grad der Entwicklung der Platte für die möglichst deutliche Hervorrufung des gesuchten Phänomens von ziemlicher Bedeutung zu sein scheint.

Ein grundlegender Unterschied zwischen meinen neueren Beugungsversuchen und den älteren bestand nun aber in der Art der angewandten Röntgenröhre. Es ist nämlich klar, daß man zur Erzielung möglichst deutlicher Beugungsfransen mit einer möglichst monochromatischen Strahlung arbeiten muß. Die früher benutzten Röhren, in denen die Antikathode aus Platin bestand, genügten nun dieser Bedingung in der denkbar schlechtesten Weise, da das K-Linienspektrum dieses Metalls bei den zum Betriebe dieser Röhren benutzten Spannungen noch nicht angeregt wurde, das hierbei angeregte L-Spektrum aber wieder eine so weiche Strahlung darstellt, daß sie zum

---

1) B. Walter u. R. Pohl, Ann. d. Phys. **29**. S. 331. 1909 (vgl. besonders die Figg. 1, 2 und 3 daselbst).

größten Teil von der Glaswand der Röhre absorbiert wurde — abgesehen davon, daß dieses Spektrum selbst aus einer größeren Zahl von Linien mit so verschiedener Wellenlänge besteht, daß hier schon deswegen von einer monochromatischen Strahlung keine Rede mehr sein kann. Die Strahlung jener Röhren bestand daher in der Hauptsache aus dem von ihnen ausgesandten kontinuierlichen Spektrum, d. h. aus einem Gemisch der sämtlichen Wellenlängen von der Anregungsgrenze bis etwa zur Bromabsorptionsgrenze hin, also von etwa 0,2 bis $0,92 \cdot 10^{-8}$ cm; und zwar in einer Intensitätsverteilung, wie sie annähernd auch in dem kontinuierlichen Spektrum der sogleich näher zu erörternden Fig. 1 der Taf. I auftritt. Von allen diesen Wellen wirkte also derjenige Teil, welcher zwischen der Anregungsgrenze und der Silberabsorptionsgrenze ($\lambda = 0,485 \cdot 10^{-8}$ cm) liegt, — wegen der bekannten selektiven Absorption, welche die Silberatome der photographischen Schicht auf diese Strahlen ausüben — ganz erheblich viel kräftiger als der Teil mit längeren Wellen, so daß man daher auch sagen kann, daß der Durchschnittswert der bei den früheren Beugungsversuchen hauptsächlich wirksamen Wellenlängen etwa $0,35 \cdot 10^{-8}$ cm betrug. Ich erwähne dies, weil A. Sommerfeld[1]) bei seiner bekannten, auf die photometrische Ausmessung einer unserer älteren Beugungsaufnahmen durch P. P. Koch[2]) gegründeten ausführlichen theoretischen Untersuchung für die wirksame Wellenlänge bei jener Aufnahme eine der obigen sehr naheliegende Größe, nämlich $0,4 \cdot 10^{-8}$ cm, d. h. tatsächlich die richtige Größenordnung gefunden hat. Immerhin ist aber eine derartige Untersuchung sehr umständlich; und es ist daher schon aus diesem Grunde die Herstellung von Spaltaufnahmen mit Beugungsfransen in höchstem Grade wünschenswert.

Zur Erzielung derartiger Aufnahmen benutzte ich nun zunächst eine Röntgenröhre mit *Molybdänantikathode*[3]), da dieses

---

1) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 38. S. 473. 1912.

2) P. P. Koch, ebenda S. 507.

3) Die Röntgenröhrenfabrik von C. H. F. Müller, Hamburg, hatte die große Freundlichkeit, uns sowohl von dieser wie auch von der später noch zu beschreibenden Röhrenart mit Kupferantikathode sogar mehrere Exemplare gratis zu liefern, wofür ich derselben auch hier unsern besten Dank sagen möchte.

Metall, wie das in der Fig. 1, Taf. I, dargestellte Spektrum der Röhre zeigt, neben dem bereits beschriebenen kontinuierlichen Spektrum ein sehr starkes und auch für diese Verhältnisse genügend monochromatisches Linienspektrum ($\lambda_\alpha = 0{,}71 \cdot 10^{-8}$ cm, $\lambda_\beta = 0{,}63 \cdot 10^{-8}$ cm) aussendet, dessen Strahlen ferner auch noch ein so großes Durchdringungsvermögen haben, daß man hierbei eine von der Pumpe abgeschmolzene Röhre mit gewöhnlicher Glaswand benutzen kann.

An den mit einer solchen Röhre hergestellten Spaltaufnahmen konnte ich nun aber gegenüber unseren älteren Aufnahmen unter dem Mikroskop keine Unterschiede erkennen; und so beschloß ich, zu größeren Wellenlängen überzugehen. Hier kam nun zunächst eine Röhre mit *Kupferantikathode* in Betracht, deren Linienspektrum hauptsächlich aus den Strahlen $\lambda_\alpha = 1{,}54 \cdot 10^{-8}$ cm und $\lambda_\beta = 1{,}39 \cdot 10^{-8}$ cm besteht und also bereits mehr als die doppelte Wellenlänge von dem des Molybdäns besitzt. Dieses Kupferspektrum stellt nun jedoch schon eine so weiche Strahlung dar, daß zunächst die Glaswand der Röhre hierbei mit einem Fenster aus einem durchlässigeren Material versehen werden muß, als welches *Lindemannglas* gewählt wurde. Diese Substanz läßt sich nämlich mit dem Röhrenglas verschmelzen, so daß auch diese Röhren nach Herstellung des richtigen Vakuums von der Pumpe abgeschmolzen werden können. Sämtliche Röhren waren nach dem Coolidgetypus gebaut, und ihr aus Wolfram bestehender Kathodenglühdraht hatte die Form einer linearen Spirale, die von einer kastenartigen „Sammelvorrichtung“ aus Nickelblech umgeben war (Modell „Media“ der genannten Röhrenfabrik). Die Antikathoden der Röhren waren in bekannter Weise zu einem Wassergefäß ausgebildet und es konnte deshalb u. a. auch aus der Menge des hierin verkochten Wassers ein ziemlich guter Rückschluß auf die geleistete Röntgenenergie gemacht werden.

Die Röhre befand sich während der Aufnahme in einer größeren Kiste aus Bleigummi, die sich in Höhen- und Seitenrichtungen bequem verstellen ließ und nach der Seite der Spalte zu eine beliebig weit zu schließende viereckige Öffnung hatte, die aus zwei gegeneinander verstellbaren Paaren von 4 mm dicken Bleiplatten bestand. Der Betrieb der Röhre erfolgte mit Hochspannungsgleichrichter, die Heizung ihres Kathodenglühdrahtes durch einen Heiztransformator.

Die Anwendung einer Röhre mit Kupferantikathode hatte nun gegenüber der mit Molybdän außer der mehr als doppelt so großen Wellenlänge ihres Linienspektrums für unseren Zweck noch den weiteren Vorteil, daß zur genügend starken Anregung dieses Spektrums die Spannung so niedrig genommen werden konnte, daß dabei derjenige Teil des kontinuierlichen Spektrums, dessen Wellenlängen kürzer als die der Silberabsorptionsgrenze sind, und der, wie wir gesehen haben, dann stets den stärksten Teil des kontinuierlichen Spektrums bildet, überhaupt nicht mehr angeregt wurde. Ein solches Spektrum meiner Cu-Röhre, das also in dem kurzwelligen Teile seines kontinuierlichen Spektrums kurz vor der Silberbandkante abbricht, ist in der Fig. 2, I der Taf. I dargestellt; und man sieht nun tatsächlich, daß hier das kontinuierliche Spektrum im Vergleich zu dem Linienspektrum schon erheblich mehr zurücktritt als in dem Molybdänspektrum der Fig. 1 der Taf. I.

In noch etwas höherem Maße erreicht man dieses Ziel ferner dadurch, daß man irgendwo in den Gang der Strahlen ein dünnes *Nickelblech* einschaltet, eine Maßregel, die übrigens noch den zweiten Vorteil mit sich bringt, daß dadurch, wie das Spektrum II der Fig. 2, Taf. I, zeigt, zugleich auch die $\beta$-Linie des Cu-Linienspektrums ganz erheblich viel stärker geschwächt wird als die $\alpha$-Linie desselben, so daß man also auf diese Weise ein fast streng monochromatisches Strahlenbündel erhält. Die Erklärung dieses übrigens bereits mehrfach angewandten Kunstgriffs ist bekanntlich die, daß die Absorptionsgrenze des Nickels zwischen den beiden genannten Cu-Linien liegt und daher die kurzwelligere von ihnen in dem Blech die Eigenstrahlung desselben anregt, die langwelligere aber nicht, die erstere also erheblich stärker absorbiert wird als die letztere. Die Dicke des Nickelblechs betrug bei meinen Versuchen rund 0,01 mm.

*Mit der dem Spektrum II der Fig. 2 der Taf. I entsprechenden Strahlung wurden nun meine sämtlichen neueren Beugungsaufnahmen gemacht, d. h. es handelte sich also hierbei im wesentlichen um die Wellenlänge* $\lambda = 1{,}54 \cdot 10^{-8}$ *cm der* $K_{\alpha}$*-Linie des Cu, oder genauer um ein Gemisch der* $K_{\alpha}$*-Linie* ($\lambda = 1{,}537 \cdot 10^{-8}$ *cm*) *und der etwas schwächeren $K_a'$-Linie* ($\lambda = 1{,}541 \cdot 10^{-8}$ *cm*) *dieses Metalls.*

Eine derartige weiche Strahlung würde nun aber, wenn man sie wie bei den früheren Beugungsversuchen ohne weiteres durch die Spalte hätte schicken wollen, in der dabei zu durchsetzenden Luftstrecke von über 150 cm Länge eine sehr beträchtliche Absorption erfahren haben — nach den Absorptionsformeln von Glocker[1]) beträgt z. B. für einen Weg von 140 cm Länge in einem Gasgemisch von der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft die von der Strahlung $\lambda = 1{,}54 \cdot 10^{-8}$ cm durchgelassene Intensität nur etwa 13 Proz. der auffallenden —, so daß es daher sehr wünschenswert erschien, hierbei die Luft nach Möglichkeit aus dem Strahlengang zu entfernen. Dies hätte sich z. B. dadurch erreichen lassen, daß man die ganze Eisenschiene, auf der die beiden Spalten $s_1$ und $s_2$, sowie auch die photographische Platte befestigt werden (vgl. die Fig. 1 der angeführten Abhandlung von Walter und Pohl) in ein zu evakuierendes Gefäß brachte; wesentlich einfacher war jedoch der von mir zu diesem Zweck eingeschlagene Weg, der darin bestand, *sowohl zwischen den beiden Spalten $s_1$ und $s_2$, wie auch zwischen $s_2$ und der photographischen Platte je eine evakuierte Röhre von etwa 70 cm Länge einzuschalten, deren jede beiderseits mit einem für Röntgenstrahlen leicht durchlässigem Fenster versehen war.* Die Röhren hatten etwa 5 cm inneren Durchmesser, bestanden aus Glas und waren an ihren Enden mit nach außen umgebogenen Wülsten versehen, welche abgeschliffen wurden, und auf welche dann mit Pizein je eine Messingplatte aufgekittet wurde, in die eine Öffnung von etwa 5 cm Höhe und 0,5 cm Breite eingeschnitten war. Auf diese Öffnungen wurden dann ebenfalls mit Pizein 0,11 mm dicke *Zelluloidfolien* aufgekittet. Die beiden Vakuumröhren waren ferner mit je einem seitlichen Ansatzrohr versehen, das zur Verbindung mit der Luftpumpe diente und einen Hahn zum Absperren, sowie eine kleine Geißlersche Röhre zur Prüfung des Vakuums trug.

Die Röhren wurden vor Beginn der Versuche auf Kathodenstrahlenvakuum evakuiert, ihre Luftleere ging aber stets schon innerhalb 24 Stunden auf Geißlersches Vakuum zurück und

---

1) R. Glocker, Physikal. Zeitschr. **19**. S. 66. 1918.

hielt sich dann monatelang anscheinend unverändert in diesem Stadium, ein Beweis, daß die Gasentwicklung in den Röhren nicht etwa von einer Undichtigkeit der Kittungen herrührte. Sie dürfte vielmehr aus dem Zelluloid der Fenster stammen. Auch die Farbe des Lichtes der Prüfröhren beim Durchgang der Ströme eines kleinen Induktors sprach in diesem Sinne.

Um aber ferner auf alle Fälle den Mindestgewinn an Strahlungsenergie, der durch die Einschaltung der beiden Röhren in den Strahlungsgang erreicht wurde, festzustellen, wurde damit — etwa zwei Monate nach ihrem letzten Evakuieren — unter Benutzung der in Frage kommenden Cu-Strahlung zunächst eine Aufnahme des Beugungsspaltes und seiner Umgebung mit bestimmter Expositionszeit gemacht; dann wurden die beiden Röhren entfernt und nun auf der gleichen Platte dasselbe Objekt unter Anwendung verschiedener, passend abgestufter Expositionszeiten mehrmals nebeneinander aufgenommen. Auf der fertig entwickelten Platte wurde dann die Schwärzung einer bestimmten Stelle des aufgenommenen Objekts in den verschiedenen Aufnahmen mit dem Registrierphotometer verglichen. Dabei ergab sich, daß die Expositionszeiten, welche man zur Erreichung der gleichen Plattenschwärzung mit den beiden Vakuumröhren einerseits und ohne sie andererseits nötig hatte, sich wie 1 : 1,63 verhielten, so daß also durch die Anwendung der Röhren immerhin ein erheblicher Gewinn an Schwärzung erreicht wurde, wenn auch freilich lange nicht in dem Maße, wie ich erwartet hatte, so daß ich in Zukunft ein anderes Fenstermaterial als Zelluloid zu verwenden gedenke. Meine bisherigen, nunmehr näher zu beschreibenden Beugungsaufnahmen mit der genannten Cu-Strahlung sind jedoch noch sämtlich mit Benutzung der beiden soeben beschriebenen Vakuumröhren hergestellt, so daß also die Strahlung dabei außer dem Lindemannglasfenster der Röntgenröhre und der Nickelfolie von 0,01 mm Dicke auch noch die vier Zelluloidfolien der beiden Vakuumröhren zu durchsetzen hatte, von denen die erste sich dicht hinter dem ersten Spalt, die zweite in einigen Zentimeter Abstand vor dem zweiten, die dritte dicht hinter diesem und die vierte endlich in einigen Zentimeter Abstand vor der photographischen Platte befand. Diese war ferner in eine doppelte Lage schwarzen Papiers eingehüllt. Die von den Strahlen außerdem noch zu durchquerende Luftstrecke hatte eine Länge von im ganzen 19 cm, wovon 9 cm auf den Raum zwischen dem Fenster der Röntgenröhre und dem ersten Spalt, 5 cm auf den zwischen diesem und dem zweiten Spalt und 5 cm auf den zwischen diesem und der photographischen Platte fielen.

Schon die erste meiner derartigen Beugungsaufnahmen nun, die bei einer Belastung der Röhre mit etwa 25000 Volt Maximalspannung (aus der Grenzwellenlänge des Spektrums der Fig. 2, I Taf. I nach der Einsteinschen Formel berechnet) und 20 Milliampere Strom 7 Stunden dauerte, und bei der aus dem Antikathodengefäß der Röhre ungefähr 4 l Wasser verkocht wurden, zeigte unter dem Mikroskop an einer bestimmten Stelle des Bildes des Beugungsspaltes, da wo dieser eine Weite von 4—5 $\mu$ hatte, auf der einen Seite schwache Andeutungen eines von dem Hauptbilde deutlich abgesetzten Streifens, der nach seinem ganzen Verlauf sehr wohl als eine Beugungsfranse aufgefaßt werden konnte, zumal da sonst auf der ganzen Länge des Spaltbildes nichts derartiges an demselben zu sehen war. Eine Wiederholung der Aufnahme mit 12stündiger Expositionszeit (verkochte Wassermenge 7 l) und etwas anderer Einstellung der Vakuumröhren, aber unter sonst gleichen Bedingungen, ergab die gleichen Erscheinungen mit wesentlich größerer Deutlichkeit, während bei einer 30stündigen Exposition (verkochte Wassermenge 18 l) das Hauptbild sich an der genannten Stelle nach den Seiten hin schon so stark verbreiterte, daß die Streifen hier wieder undeutlicher wurden. Dafür zeigten sich aber wieder in dieser letzten Aufnahme an einer Stelle des Spaltbildes, die einer etwas weiter nach unten, d. h. nach der spitzen Seite des Beugungsspaltes zu gelegenen Stelle dieses Spaltes entsprach, deutliche Anzeichen von Beugung, wie ja auch nach der Theorie zu erwarten war.

Auf der Taf. II ist deswegen außer den in den Figg. 1—3 dargestellten sich aneinanderreihenden drei Abschnitten des Spaltbildes der zweiten der drei genannten Aufnahmen in Fig. 4 auch noch derselbe Abschnitt wie in Fig. 3 nochmals dargestellt, der aber hier aus der zuletzt erwähnten, 30stündigen Aufnahme stammt. Die vier Figuren sind durch Mikrophotographie der betreffenden Teile der genannten Aufnahmen gewonnen und stellen 76fache Vergrößerungen dieser Teile dar,

d. h. fast die gleiche Vergrößerung wie die in der Taf. VI der genannten Abhandlung von **Pohl** und mir wiedergegebenen Bilder, mit denen sie also unmittelbar verglichen werden können. Es kommen jedoch hierfür nur die beiden, in den Figg. 3 und 4 unserer damaligen Tafel dargestellten Abschnitte des Beugungsbildes in Frage, wie aus den über den Figuren angegebenen Werten der entsprechenden Weite $s_2$ des Beugungsspaltes hervorgeht.

Aus diesem Vergleich ersieht man nun zunächst, daß bei meinen neueren Aufnahmen die Schwärzung in dem mittleren Hauptstreifen ganz außerordentlich viel größer ist als an den entsprechenden Stellen unserer älteren, was natürlich einesteils auf die größere Expositionszeit bei den neueren Aufnahmen und andernteils vor allem auf die wesentlich höhere Belastungsmöglichkeit der modernen Röhren zurückzuführen ist, wie am besten daraus hervorgeht, daß bei der in unserer älteren angeführten Abhandlung in Frage kommenden Aufnahme während der siebenstündigen Expositionszeit aus dem Antikathodengefäß der Röhre nur 470 ccm, bei der in den Figg. 1—3 meiner jetzigen Taf. II z. T. wiedergegebenen dagegen in 12 Stunden ungefähr 7 l Wasser verkocht wurden.

Eine so starke Schwärzung des Mittelstreifens der Aufnahme, wie sie die neueren Bilder zeigen, ist nun aber auch nötig, wenn man auf das Auftreten von Beugungsfransen neben jenem Streifen rechnen will; denn nach der **Fresnel**schen Theorie beträgt die Intensität im ersten Beugungsmaximum nur 4,5 Proz. und die im zweiten sogar nur 1,6 Proz. von der im Mittelstreifen.

Was nun aber die gesuchten Beugungsfransen in den in der Taf. II dargestellten Abschnitten meiner in Rede stehenden Aufnahme anbetrifft, so sieht man schon beim einfachen Draufblicken auf die vor einem auf dem Tische liegenden Figuren, daß sich zunächst in der Fig. 1 zumal auf der rechten Seite des Mittelstreifens von diesem von oben nach unten zu allmählich ein Streifen abzulösen beginnt, der dann in der sich daran anschließenden Fig. 2 ganz deutlich als gesonderter Streifen neben dem Hauptbilde daherläuft, um sich in der einem noch engeren Teil des Beugungsspaltes entsprechenden Fig. 3 noch weiter vom Hauptbilde zu entfernen und sich hier allmählich in dem Plattenschleier zu verlieren: das letztere offenbar, weil hier die Intensität der durch den immer enger werdenden Beugungsspalt hindurchgedrungenen Strahlung schon zu gering wurde. In der mit $2^1/_2$ facher Expositionszeit hergestellten, in Fig. 4 der Tafel wiedergegebenen Aufnahme desselben Teiles des Spaltes, sieht man nämlich den Streifen an dieser Stelle wieder deutlicher als in Fig. 3, wie man besonders dann erkennt, wenn man die Figuren in der in der nebenstehenden Textfig. 1 dargestellten Weise betrachtet, d. h. also in der Richtung des Mittelstreifens möglichst schräg über das betreffende Bild hinwegsieht und dabei die Tafel so hält, daß hinter dem Bilde in der Blickrichtung ein dunkler Hintergrund liegt, da sonst der vom Papier zurückgeworfene Glanz stört.

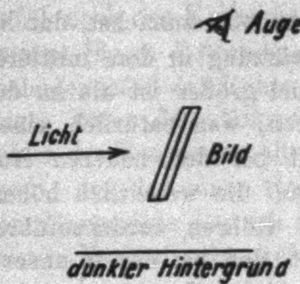


Fig. 1.

Diese Betrachtungsweise der Bilder empfiehlt sich nun aber besonders auch für die beiden Figg. 1 u. 2 der Taf. II; denn einesteils tritt dann der Verlauf des oben beschriebenen Beugungsstreifens derselben noch mit viel größerer Deutlichkeit hervor; vor allem aber deswegen, weil man nur so die hier geradezu fundamentale Tatsache beobachten kann, *daß rechts neben dem genannten Streifen in der ganzen Länge der Fig. 1 noch deutlich ein zweiter, schwächerer Streifen einherläuft, der sowohl seinem Abstand wie auch seiner Intensität nach durchaus dem Streifen zweiter Ordnung entspricht*, Tatsachen, die m. E. die Richtigkeit der hier vorgetragenen Auffassung dieser Bilder über jeden Zweifel erheben.[1])

Hierzu kommt noch die weitere Tatsache, daß die Streifen auch — der Theorie entsprechend — entgegengesetzt der Keilform des Beugungsspaltes verlaufen, also z. B. in der Fig. 1 der Taf. II unten einen größeren Abstand von der Mitte haben als oben. Zur genaueren Feststellung dieser Tatsache kann hier etwa so verfahren werden, daß man sich, indem man die Figur in der beschriebenen Weise betrachtet, in der Verlängerung der seitlichen Streifen sowohl wie auch in der der Mitte des Mittelstreifens oben und unten je einen Bleistiftstrich macht und dann die betr. Abstände bestimmt. In dieser Weise ergab sich nun der fragliche Abstand in Fig. 1 der Taf. II.

---

[1]) Auf meinem in der Einleitung erwähnten Vortrag in Braunschweig hatte ich diesen Beugungsstreifen zweiter Ordnung noch nicht entdeckt, weswegen ich damals meiner Sache noch nicht so sicher war.

| | oben | unten |
|---|---|---|
| für den ersten Beugungsstreifen | 2,0 | 2,5 mm |
| und „ „ zweiten „ | 3,5 | 4,1 „ |

woraus man zunächst ersieht, daß beide Streifen unten weiter von der Mitte entfernt sind als oben, wie es die Keilform des Beugungsspaltes verlangt, und ferner vor allem, daß auch die Abstände des ersten Streifens zu der des zweiten sich beiderseits annähernd wie 3 : 5 verhalten, wie es ja nach der Theorie der Fall sein muß. Nimmt man noch hinzu, daß auch die Intensität der beiden Streifen, soweit hier eine Schätzung möglich ist, durchaus mit der von der Theorie verlangten Größe, d. h. also mit bzw. 4,5 und 1,6 Proz. von der des Mittelstreifens übereinstimmt, so sind damit alle Bedingungen, die man hierbei an die fragliche Erscheinung stellen kann, erfüllt.

Der letzte und wichtigste Prüfstein derselben ist nun allerdings noch die Größe der Wellenlänge $\lambda$, welche sich aus dem Abstand dieser Streifen von der Mittellinie für die hier in Frage kommende Röntgenstrahlung ergibt. Die Theorie liefert hierfür bekanntlich die Gleichungen

$$\lambda = \frac{2}{3}\,\frac{d_1}{b}\,s_2 = \frac{2}{5}\,\frac{d_2}{b}\,s_2\,, \tag{1}$$

worin $d_1$ und $d_2$ bzw. die Abstände des ersten und zweiten Beugungsstreifens von der Mitte des Bildes, $b$ den Abstand der photographischen Platte vom Beugungsspalt und $s_2$ die Weite dieses Spaltes an der betr. Stelle bedeuten. Zur Berechnung von $\lambda$ gehen wir nun hier am besten von dem Abstand $d_2$ des Beugungsstreifens zweiter Ordnung der Fig. 1 der Taf. II aus, für den sich, da es sich hier um eine 76fache Vergrößerung des Originalbildes handelt, nach den oben angegebenen Zahlen im Mittel $d_2 = \frac{0{,}38}{76} = 0{,}50 \cdot 10^{-2}$ cm ergibt. Der Abstand $b$ ferner ist schon oben zu 75 cm angegeben, und es fehlt also zur Berechnung von $\lambda$ nur noch die Spaltweite $s_2$ an der betr. Stelle. Diese ergab sich nun durch mikroskopische Ausmessung im Mittel einer größeren Reihe von Versuchen, die teils vor, teils nach der Aufnahme angestellt und bei denen auch Mikroskopobjektive verschiedener Vergrößerung benutzt wurden, zu 4,9 $\mu$, so daß sich also

$$\lambda = \frac{2}{5}\,\frac{0{,}50\cdot 10^{-2}}{75}\cdot 4{,}9\cdot 10^{-4} = 1{,}31\cdot 10^{-8}\ \mathrm{cm}$$

ergibt.

Diese Größe ist nun allerdings um etwa 15 Proz. kleiner als der erwartete Wert von $1{,}54\cdot 10^{-8}$ cm; indessen kann dieser Unterschied in Anbetracht der vielen bei diesen Versuchen auftretenden Schwierigkeiten wohl kein großes Bedenken erregen; und man wird sich zunächst damit begnügen, daß wenigstens die Größenordnung der auf diesem Wege gefundenen Wellenlänge die richtige ist. Im übrigen gedenke ich, die Versuche weiter fortzusetzen und hoffe auch, bald über bessere Ergebnisse berichten zu können.

*Zusammenfassung*: Bei Aufnahme eines keilförmigen Spaltes, der sich von etwa 40 $\mu$ Weite bis zum vollständigen Schlusse verjüngte, mit den Strahlen einer Röntgenröhre mit Kupferantikathode ergaben sich auf der in 75 cm Abstand hinter dem Spalt aufgestellten photographischen Platte in denjenigen Teilen des Bildes, welche einer Spaltweite von 5—2,5 $\mu$ entsprachen — aber auch nur in diesen — neben dem Hauptbild deutliche Maxima und Minima, die ihrem ganzen Verlaufe nach als Beugungsfransen angesehen werden müssen. In der Gegend 5 $\mu$ sieht man sogar zwei Streifen, die bzw. die Franse erster und zweiter Ordnung darstellen, da sie nicht bloß das richtige Abstandsverhältnis vom Hauptstreifen, sondern auch das richtige Intensitätsverhältnis zu diesem haben. Für die aus ihren Abständen vom Hauptstreifen berechnete absolute Größe der Wellenlänge der Kupferstrahlung ergibt sich der Wert $1{,}31\cdot 10^{-8}$ cm, also immerhin die richtige Größenordnung, wenn auch noch um etwa 15 Proz. zu niedrig. Der Unterschied wird auf die Schwierigkeiten der Versuche geschoben.

Hamburg, Physikal. Inst. der Universität, im März 1924.

(Eingegangen 18. März 1924.)

---

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

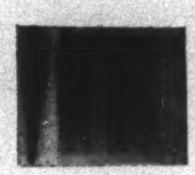


**Fig. 1.**

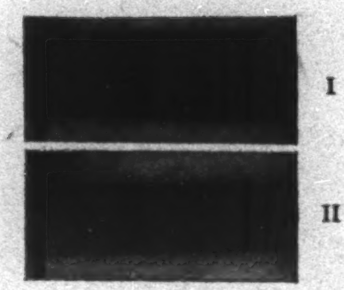


**Fig. 2.**

**B. Walter.**

2,5 μ

**Fig. 4.**

2,5

**Fig. 3.**

4

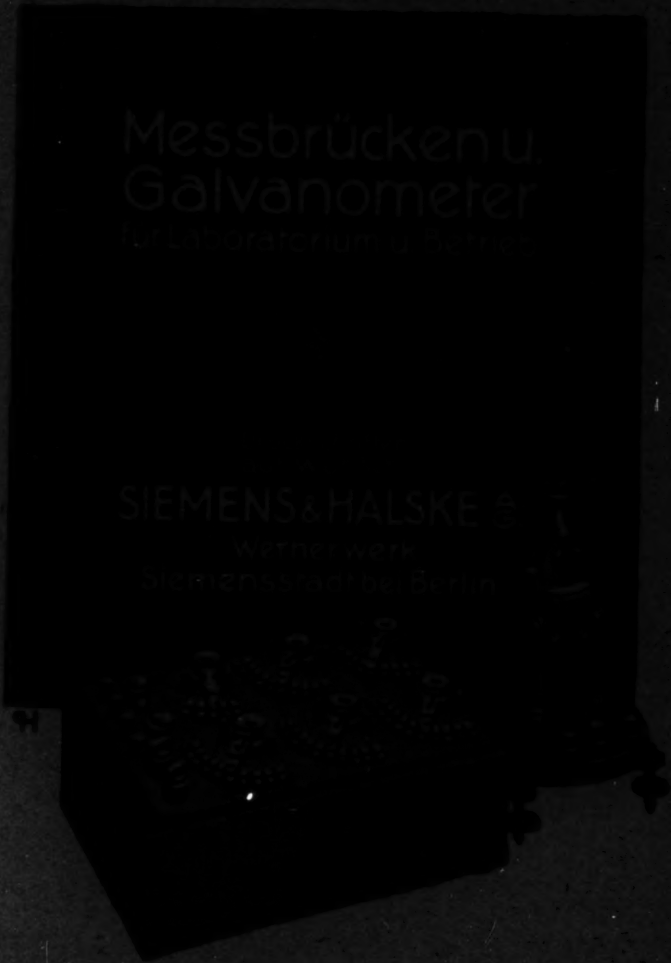
**Fig. 2.**

$s_1 =$ 5

**Fig. 1.**

OBERLIN COLLEGE LIBRARY.

**B. Walter.**



Messbrücken u.
Galvanometer
für Laboratorium u. Betrieb

SIEMENS & HALSKE A.G.
Wernerwerk
Siemensstadt bei Berlin

# Inhalt.

Seite

1. **Walther Gerlach** und **Otto Stern.** Über die Richtungsquantelung im Magnetfeld. (Hierzu Tafel III.) . . . 673
2. **K. Leistner** und **W. Möbius.** Der Nachweis stehender Lichtwellen als Vorlesungsversuch . . . 700
3. **Kurt Oelkers.** Versuche über den Beginn der Glimmentladung in Wasserstoff und Luft . . . 703
4. **Alfred Ramspeck.** Anomalien der accidentallen Doppelbrechung beim Zelluloid . . . 722
5. **E. v. Angerer** und **G. Joos.** Die Absorptionsspektren der Elemente der Eisengruppe . . . 743
6. **G. Borelius.** Bemerkungen zu einer Arbeit von **W. Heraeus** über die Abhängigkeit der thermoelektrischen Kraft des Eisens von seiner Struktur . . . 757

Titel und Inhalt von Band 74.

---

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: München, Leopoldstraße 9¹.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1924. № 16.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 74.

---

# 1. *Über die Richtungsquantelung im Magnetfeld*[1]; *von Walther Gerlach und Otto Stern.*

(Hierzu Tafel III.)

**Inhaltsübersicht:** § 1. Theorie des Versuchs. — § 2. Apparatur. — § 3. Justierung der Apparatur. — § 4. Entwicklung des Atomstrahlniederschlages. — § 5. Ausführung des Versuchs. — § 6. Versuchsergebnisse und Folgerungen daraus. — § 7. Ausmessung des inhomogenen Magnetfeldes. — § 8. Bestimmung des **Bohr**schen Magnetons. — § 9. Ergebnis.

Im Laufe des vorletzten Jahres haben wir eine Reihe von kurzen Mitteilungen über unsere Versuche veröffentlicht[2], welche sich mit dem experimentellen Nachweis der Richtungsquantelung im magnetischen Feld befaßten. Im folgenden sollen diese Versuche in erweiterter Form mitgeteilt werden.

## § 1. Theorie des Versuchs.

Nach der Quantentheorie[3] kann der Drehimpuls eines Atoms im Magnetfeld nicht beliebige Richtungen haben, sondern nur solche, bei denen seine Komponente in Richtung der magnetischen Feldstärke ein ganzes Vielfaches von $h/2\pi$ ist. Zum Beispiel verlaufen nach dieser Theorie bei einquantigen Wasserstoffatomen, deren Gesamtimpuls $h/2\pi$ ist, die Elektronenbahnen sämtlich in Ebenen senkrecht zur magnetischen Feldstärke. Allgemein sind bei Atomen, deren Gesamtimpuls $n\frac{h}{2\pi}$ ist, nur $2n$ diskrete Lagen möglich, wenn der Wert $0\frac{h}{2\pi}$, d. h. Lage des Drehimpulsvektors senkrecht zur magnetischen Feldstärke, wie **Bohr** annimmt, ausgeschlossen ist.

---

[1] Die Untersuchung wurde ausgeführt mit Mitteln, welche die Vereinigung von Freunden und Förderern der Universität Frankfurt, sowie das Kaiser Wilhelm-Institut für Physik zur Verfügung gestellt haben.

[2] O. **Stern**, Ztschr. f. Phys. 7. S. 249 (i. f. I.); W. **Gerlach** u. O. **Stern**, Ztschr. f. Phys. 8. S. 110 (II.) 9. S. 349 (III.) 9. S. 353 (IV.) 1922.

[3] A. **Sommerfeld** u. P. **Debye**, Näheres und Literatur vgl. A. **Sommerfeld**, Atombau und Spektrallinien.

Diese Theorie bezeichnet man kurz als „*Richtungsquantelung im Magnetfeld*“.

Diese Theorie ist eine konsequente Folgerung aus den Grundannahmen der Quantentheorie, und sie gibt auch eine einfache Deutung für den normalen Zeemaneffekt. Gegen sie bestanden jedoch eine Reihe schwerwiegender Einwände, so besonders die fehlende Doppelbrechung von Gasen im Magnetfeld[1]) und die Schwierigkeit, sich von dem Vorgang der Einstellung überhaupt irgendein Bild zu machen.[2]) Es schien uns deshalb wünschenswert, durch einen möglichst direkten Versuch zu entscheiden, ob das Impulsmoment der Atome wirklich nur die quantentheoretischen Lagen einnimmt oder ob alle möglichen Lagen mit nahezu gleicher Wahrscheinlichkeit vorkommen, wie es nach der klassischen Theorie zu erwarten ist. Eine Möglichkeit für diese Entscheidung bietet die Untersuchung der Ablenkung eines Atomstrahls in einem inhomogenen Magnetfeld.

Es ist nämlich das magnetische Moment eines Atoms seinem Impulsmoment proportional:

$$\mathfrak{m} = \frac{1}{2} \frac{e}{c m} \cdot \mathfrak{J}$$

($\mathfrak{m}$ der Vektor des magnetischen Moments, $e/m$ die spezifische Ladung des Elektrons, $c$ Lichtgeschwindigkeit, $\mathfrak{J}$ Impulsvektor). Also sind nach der Quantentheorie bei einem einquantigen Atom auch nur 2 Lagen des Vektors des magnetischen Moments (des „Atommagneten“) im Felde möglich; die parallele und die antiparallele Lage, wobei sich die eine Hälfte der Atome in der einen, die andere Hälfte in der anderen entgegengesetzten Lage einstellt.[3]) Die Kraft, welche dann auf einen Atommagneten wirkt, ist

$$|\mathfrak{m}| \times \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s},$$

---

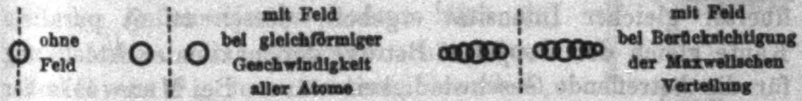
[1]) a. a. O. I. Wir haben uns später durch besondere Versuche an Na-Dampf nochmals überzeugt, daß die Doppelbrechung tatsächlich nicht vorhanden ist. Vgl. hierzu auch W. Schütz, Frankfurter Diss. 1923.

[2]) A. Einstein u. P. Ehrenfest, Ztschr. f. Phys. 11. S. 31. 1922. Hier wurden diese Schwierigkeiten nach Veröffentlichung unserer inzwischen ausgeführten Versuche ausführlich diskutiert.

[3]) Der den Paramagnetismus bedingende Überschuß der parallelen über die antiparallelen Atommagnete ist so klein, daß er bei unseren Versuchen nicht nachweisbar wäre.

wenn $\partial \mathfrak{H}/\partial s$ die Zunahme von $\mathfrak{H}$ ist, wenn man um die Längeneinheit in Richtung des Feldes $\mathfrak{H}$ selbst fortschreitet.

Um recht einfache Verhältnisse zu haben, denken wir uns ein Magnetfeld, in dem die Feldstärke $\mathfrak{H}$ an allen Punkten die gleiche Richtung hat und ebenso $\partial \mathfrak{H}/\partial s$, das überdies noch die gleiche Richtung wie das Feld $\mathfrak{H}$ haben soll. Ein solches Feld ist in endlichen Dimensionen wegen der Divergenzbedingung streng nicht herstellbar, doch wird es mit großer Annäherung an dem schneidenförmigen Polschuh eines Elektromagneten realisiert sein. Schickt man nun einen Atomstrahl von sehr kleinem Querschnitt längs der Schneide, so wird die Hälfte der Atommagnete von der Schneide angezogen, die andere Hälfte von ihr abgestoßen werden. Der Atomstrahl wird also in zwei diskrete Strahlen aufgespalten werden. Man kann dies dadurch nachweisen, daß man eine Auffangeplatte senkrecht zur Strahlenrichtung in den Weg des Atomstrahls stellt, auf der die Atome beim Auftreffen haften bleiben. Dadurch entsteht auf der Platte ein Bild des Strahlenquerschnitts, also etwa ohne Feld ein Kreis, der durch das Feld in zwei Kreise aufgespalten wird. Hierbei ist vorausgesetzt, daß alle Atome des Strahls die gleiche Geschwindigkeit haben. Die Ablenkung ist dann ebenfalls für alle Atome, abgesehen vom Vorzeichen, die gleiche, weil die Kraft $|\mathfrak{m}| \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}$ für alle Atome die gleiche ist. Bei einem realisierbaren Atomstrahl aber, in dem alle möglichen Geschwindigkeiten nach dem Maxwellschen Verteilungsgesetz vorkommen, wird ohne Feld der Querschnitt ebenfalls ein Kreis sein, während sich mit Feld die Kreise aller möglichen Geschwindigkeiten derart überlagern, daß außer der Ablenkung auch noch eine Verbreiterung der Kreise eintritt. Das folgende Schema demonstriert diese Verhältnisse:



Im Falle von *mehr als einquantigen Atomen* sowohl wie auch im klassischen Fall sind noch andere Stellungen des Atommagneten als die parallele und antiparallele zur Feldrichtung möglich. Bildet in diesem Fall das magnetische Moment mit der Feldrichtung den Winkel $\alpha$, so behält dieser

Winkel dauernd seinen Betrag, da nach dem bekannten Satz von **Larmor** die Bewegung der Atommagneten einfach in einer gleichförmigen Präzession des Atoms um die Richtung der magnetischen Feldstärke als Achse besteht. Es bleibt also auch die Komponente $\mathfrak{m}_s$ des magnetischen Moments in Richtung der Feldstärke konstant. Man sieht durch Symmetrieüberlegung leicht[1], daß auch in diesem Fall für die ponderomotorische Kraft nur die Inhomogenität $\partial \mathfrak{H}/\partial s$ in Richtung der Feldstärke maßgeblich ist.

Bei *n-quantigen Atomen* entsprechen den $2n$ möglichen diskreten Lagen des Drehimpulsvektors des Atoms im Magnetfeld $2n$ diskrete Werte von $|\mathfrak{m}_s|$, der Strahl wird also nach der gleichen Überlegung wie oben in $2n$ diskrete Strahlen aufgespalten.

Im *klassischen Fall* kann $|\mathfrak{m}_s|$ jeden beliebigen Wert kontinuierlich zwischen 0 und $\mathfrak{m}$ annehmen.

$$\mathfrak{m}_s = |\mathfrak{m}| \cos \alpha,$$

und ebenso kann die auf ein Atom wirkende Kraft

$$\mathfrak{K} = \mathfrak{m}_s \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s} = |\mathfrak{m}| \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s} \cos \alpha$$

kontinuierlich jeden Wert zwischen 0 und $|\mathfrak{m}| \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}$ annehmen. Um in diesem Falle das zu erwartende Aussehen des aufgefangenen Bildes im Magnetfeld beurteilen zu können, müssen wir wissen, wie groß für jede Ablenkung $s$ die „Dichte“ $dn/ds$, d. h. die Zahl $dn$ der Atome ist, die eine Ablenkung zwischen $s$ und $s + ds$ erleiden. Da $s \sim \mathfrak{K}$ und $\mathfrak{K} \sim \cos \alpha$ ist, so ist $ds \sim \sin \alpha \, d\alpha$. Andererseits ist $dn$ ebenfalls $\sim \sin \alpha \, d\alpha$, also $dn/ds$ konstant. Ein Strahl mit einem Querschnitt von der Form eines Rechtecks, dessen eine zu $\mathfrak{H}$ parallele Seite unendlich schmal ist, würde also im Felde, falls alle Atome die gleiche Geschwindigkeit hätten, als Bild ein Rechteck von überall gleicher Intensität ergeben, dessen zu $\mathfrak{H}$ parallele Kante gleich dem doppelten Betrage der maximalen Ablenkung für die betreffende Geschwindigkeit wäre. Bei **Maxwell**scher Geschwindigkeitsverteilung der Atome entsteht durch Überlagerung ein Band, das an der Stelle des unabgelenkten Strahls ein Intensitätsmaximum aufweist, da dort alle Geschwindigkeiten zur Intensität beitragen. *Die Quantentheorie ergibt*

---

[1] a. a. O. I.

*ein Intensitätsminimum, die klassische Theorie ein Intensitätsmaximum an der Durchstoßstelle des unabgelenkten Strahls. Die Durchführung des Versuches ergibt also die Entscheidung zwischen beiden Theorien.*[1])

## § 2. Die Apparatur.

Fig. 1 gibt zunächst einen schematischen Überblick über die ganze Versuchsanordnung. In dem Öfchen *O*, welches im Kühler *K* sitzt, wird mit Hilfe der elektrisch geheizten Platinwicklung *W* (Stromzuführungen *ZZ*) das Metall, dessen Atome untersucht werden sollen, geschmolzen. Der aus dem Ofen und dem Kühlerdeckel austretende Atomstrahl wird durch die Blendenspalte $Sp_1$ $Sp_2$ begrenzt, läuft durch das Magnetfeld zwischen den Polschuhen *M* und wird von der Platte *P* aufgefangen; die ganze Anordnung sitzt in einem evakuiertem Gefäß. Es sollen zunächst alle Einzelteile der Versuchsanordnungen besprochen werden, die für die bis jetzt abgeschlossenen Versuche mit Silberatomstrahlen benutzt wurden.

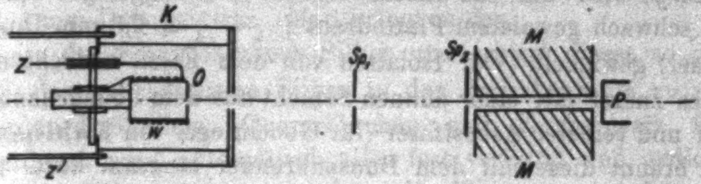


Fig. 1.

Zwei verschiedene Konstruktionen von Öfchen haben sich als brauchbar erwiesen.

a) *Das Eisenöfchen.* Aus reinstem Eisen wird ein einseitig offenes *Röhrchen* gedreht (Fig. 2), mit den Dimensionen: Länge 10 mm, Durchmesser 4 mm, Wandstärke 0,2 mm. An der Außenseite des Bodens blieb ein Dorn stehen. Das Röhrchen erhält einen Deckel aus $^1/_{10}$ mm starkem Eisenblech, welcher etwa 2 mm versenkt eingesetzt

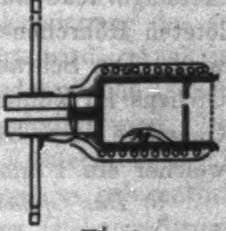


Fig. 2.

---

[1]) Nach den neueren Theorien des anomalen Zeemaneffektes müßte diese einfache Theorie zwar modifiziert werden, doch wird am wesentlichen — der Möglichkeit des Nachweises der diskreten Lagen im Magnetfeld nach der Quantentheorie — nichts geändert. Vgl. hierzu S. 690, § 6.

wird. In ihm sitzt exzentrisch ein Loch von 1 mm Durchmesser zum Austritt des Atomstrahls. Mit dem einige Millimeter langen Dorn wird das Eisengefäß in einer starkwandigen Quarzkapillare gehalten, eingekittet mit einem Brei aus Quarzpulver, Magnesia usta, Kaolin und einer Spur Wasserglas. Durch das Loch im Deckel werden einige Zehntel Gramm Silber — reinstes Silber von der Gold- und Silberscheideanstalt oder von W. C. Heraeus — in kleinen Stückchen in das Innere eingebracht. Zur *Heizung* wird um das Eisenröhrchen eine enggelegte Spirale von schwach gewalztem Platindraht ($^1/_2$—$^3/_4$ m 0,3 mm Durchmesser) gewickelt. Zur Isolation von dem Eisen bedeckt man dieses zuerst mit einer dünnen Schicht aus dem obengenannten Brei und reinster Asbestfaser (für Goochtiegel von Kahlbaum) und brennt diese mit dem Bunsenbrenner langsam hart. Der Zwischenraum zwischen den Wicklungen wird mit trockener Magnesia usta fest ausgefüllt und dann mit sehr verdünntem Wasserglas getränkt. Wenn alles trocken ist, wird um die Wicklung eine Schicht von Asbestfaser und dem genannten Brei aufgelegt. Diese äußere Isolation muß öfters erneuert werden, weil sie bei der hohen Temperatur im Vakuum verdampft. Zur Stromzuführung zur Platinspirale ist deren eines Ende an dem Eisenöfchen metallisch festgebunden; das andere Ende führt zu dem *Kühler*, in welchen das ganze Öfchen eingesetzt wird. Dieser Kühler besteht aus zwei umeinandergelöteten Messingrohren mit Zuleitungen zum Wasserzu- und -abfluß. Auf der einen Querseite des Kühlers wird eine Messingbrücke aufgeschraubt, in welcher mittels eines angelöteten Röhrchens das Öfchen an der Quarzkapillare gehalten wird. Die Schrauben sind so eingerichtet, daß die Lage des Öfchens im Kühler beliebig gewählt werden kann. Die andere Querseite des Kühlers ist mit einem Deckel verschlossen, welcher ein 1 mm-Loch hat zum Austritt des Atomstrahls.

b) *Das Öfchen aus Chamotte.* Bei sehr hoher Temperatur des Öfchens und langer Versuchsdauer verdampft so viel der Isolierschichten, daß häufiger Kurzschluß zwischen Eisen und Platinwicklung vorkommt. Deshalb wurde eine andere Konstruktion ausgearbeitet, welche zwar Nachteile wegen der nicht so gleichmäßigen Durchheizung hat, aber weit über 300 Heizstunden ohne Unglücksfall aushielt. Ein beiderseits offenes dünnwandiges Röhrchen aus Marquardtscher Masse (Fig. 3), Länge 15 mm, Durchmesser 7 mm, trug die Platinheizwicklung. Als Boden wird ein gerade passendes, rund zugeblasenes Quarzröhrchen eingesetzt; darüber kommt ein einseitig geschlossenes Eisenröhrchen, ähnlich dem unter a) beschriebenen, so daß seine offene Seite auf den Quarzrohreinsatz zu liegen kommt. Das geschlossene Ende dient nun als Deckel und hat eine Öffnung von 1 mm Durchmesser. Man bringt in das Innere des Eisenröhrchens Silber und erhitzt dieses so stark, daß das geschmolzene Silber in den Zwischenraum zwischen Marquardtröhrchen, Quarzröhrchen und Eiseneinsatz fließt. Hierdurch wird automatisch alles fest verkittet und gedichtet, da das Silber da erstarrt, wo die Temperatur infolge der Wärmeableitungen nicht mehr über den Schmelzpunkt des Silbers steigt. Das Öfchen wird im Kühler in gleicher Weise wie unter a) beschrieben, gehalten. Die Stromzuführung erfolgt auf der einen Seite wieder über den Kühler, auf der anderen Seite durch ein isoliert durch die Brücke am Kühler geführte Zuleitung. Das in den Ofen führende Quarzröhrchen bietet den Vorteil, die Ofentemperatur optisch zu bestimmen.

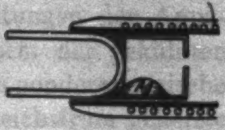


Fig. 3.

Zur Heizung des Öfchens wird eine kleine Akkumulatorenbatterie verwendet (4—5 Amp. Stromstärke). Die Umgebung des Öfchens mit einem Kühler erwies sich als notwendig; ohne ihn geben die Glasapparatur, besonders die fettgedichteten Schliffe und die Kittstellen, durch die Erwärmung infolge der Strahlung des Öfchens dauernd Gas ab, wodurch die Erreichung des erforderlichen hohen Vakuums sehr erschwert wird. Auch ist es vorteilhaft, daß die von dem Öfchen wegverdampfende Isoliermasse am Kühler niedergeschlagen und festgehalten wird. Bemerkt sei noch, daß die Innenseite des Kühlerdeckels mit einem Glimmerplättchen bedeckt wurde, weil es gelegentlich vorkam, daß sich eine Silberbrücke zwischen Ofchen, Stromzuführung und Kühler bildete, welche dann die Heizwicklung kurzschloß.

Der Kühler wurde mit weißem Siegellack in einen Glasschliff (Fig. 4) eingekittet, welcher weitere Ansätze zu folgenden Zwecken hatte: durch $R_1$, mit einem Glasplättchen verschlossen, wird zur optischen Temperaturbestimmung das Innere des Öfchens anvisiert; durch $R_2$ ist die eine Stromzuführung zur Heizwicklung des Öfchens geführt; $R_3$ führt zur Pumpe; $R_4$ führt zu dem die Blenden und die Magnetpole tragenden Teil.

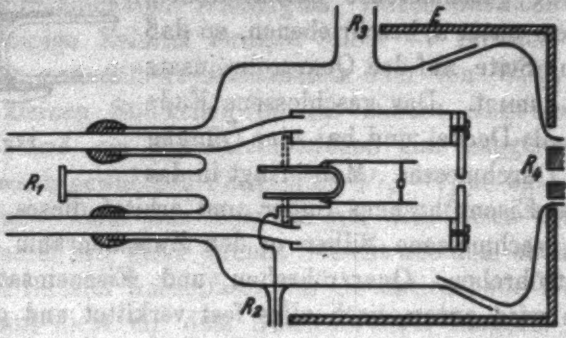


Fig. 4.

Von dem Ofenraum vollständig getrennt war der eigentliche Versuchsraum, in welchem der Atomstrahl, durch Blenden begrenzt, durch das Magnetfeld lief. Die einzige Verbindung der beiden Räume bestand in einem engen Spalt. Dieses ist zweckmäßig, weil der eigentliche Versuchsraum durch eine besondere Pumpe so auf höherem Vakuum gehalten werden konnte, als der Ofenraum. In ihm ist wegen des Öfchens ein allzu hohes Vakuum auch bei dauerndem Pumpen nicht zu erhalten und auch nicht nötig, weil ja die Atomstrahlen in ihm nur etwa 2—3 cm frei zu laufen haben, während sie im Versuchsraum 3 – 4 mal so lange Strecken ungestört fliegen müssen. So wurde jeder der beiden Räume mit je einer Volmerschen Diffusionspumpe evakuiert und mit einem mit flüssiger Luft gekühlten Gefäß verbunden.

Die den Atomstrahl begrenzenden *Blenden* waren teils in Platinblech eingestochene Löcher, teils mit verschieblichen Backen hergestellte Spaltblenden. Über ihre Befestigung ist weiter unten zu sprechen.

Zur *Erzeugung eines inhomogenen Magnetfeldes*, das auf einer Strahllänge von einigen Zentimetern gleichförmig war, wurden nach Vorversuchen als Polschuhformen Schneide gegen Spalt als günstig befunden, Querschnitt vgl. Fig. 5. Die Polschuhe wurden aus gutem weichen Eisen hergestellt und sorgfältig geschliffen. Sie wurden an wassergekühlte Polschuhe eines Magneten von **Hartmann** und **Braun** (nach **Du Bois**, kleines Modell) angesetzt. Die Wasserkühlung war erforderlich, weil der Magnet bei Dauerbelastung mit nur 3 Amp. so warm wurde, daß die Dichtungen und Kittungen der Apparatur nicht mehr hielten. Die einfache Form der gekühlten Polschuhaufsätze ergibt sich aus der Fig. 6. Um ponderometrische Wirkungen des Magnetfeldes auf das mit Gleichstrom geheizte Öfchen auszuschließen, wurde das ganze, Kühler und Öfchen enthaltende Glasgefäß in einen Eisenzylinder $E$ eingesetzt, dessen Boden nur eine enge Öffnung zur Durchführung von Rohr $R_4$ (Fig. 4) hatte.

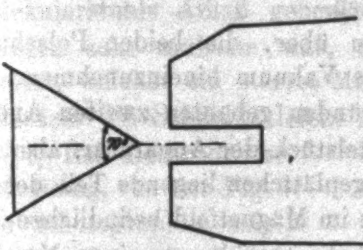


Fig. 5.

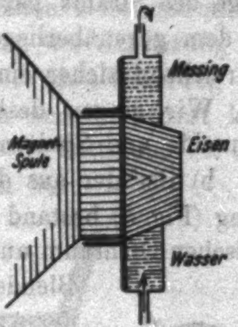


Fig. 6.

Drei verschiedene Anordnungen wurden verwandt, um den Atomstrahl durch das Magnetfeld zu führen; sie unterscheiden sich durch die Art, wie die Polschuhe und die Blenden mit dem Ofenraum und dem Versuchsraum verbunden waren.

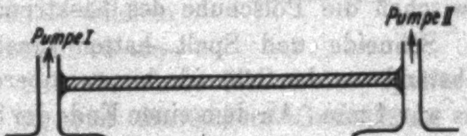


Fig. 7.

a) Bei der ersten Anordnung (Fig. 7) wurden statt besonderer Blenden eine 3 cm lange Kapillare $K$ von $^1/_{20}$ mm lichter Weite an den Ofenraum angeschmolzen. Diese lief in ein dünnwandiges Glasröhrchen von 3 cm Länge und etwa 2 mm äußeren Durchmesser über. Auf der einen Seite setzte sich an dieses Mittelstück der Ofen- und Kühlerraum, auf der anderen Seite ein erweitertes Rohr zur Aufnahme des Plättchens an. Die Kapillare blendete von den nach allen Richtungen aus dem Öfchen herausfliegenden Silberatomen einen geradlinigen *Strahl* aus, der auf dem Glasplättchen einen kreisförmigen Niederschlag von $^1/_{10}$ mm Durchmesser gab; das 3 cm lange dünnwandige Glasröhrchen sollte zwischen die Polschuhe des Magneten gesetzt werden. Hierbei ergaben sich aber Schwierigkeiten, indem einmal der Strahl nicht genügend nahe an die Schneide herangebracht werden konnte, sodann die Lage des Strahls parallel zum Schneidenpol und symmetrisch zu dem gegenüberliegenden Spalt des zweiten Pols sich nicht hinreichend sicher einstellen ließ.

Wir gingen deshalb dazu über, die beiden Polschuhe, Schneide und Spalt mit in das Vakuum hineinzunehmen.

b) Bei der aus diesen Gründen gebauten zweiten Anordnung (Fig. 8) bestand das Mittelstück der Apparatur, also der zwischen Ofenraum und Auffangeplättchen liegende Teil, der die Blende und den im Magnetfeld befindlichen Teil der Atomstrahlbahn enthält, aus einem Messingrohr *M* (die Fig. 8 zeigt den Querschnitt), an welches die beiden Endgefäße angekittet wurden. In dieses Messingrohr waren Schneide- und Spaltpolschuh so mittels Silberlot eingelötet, daß die geschliffenen äußeren Flächen der Polschuhe ganz genau parallel waren. Dieser Teil wurde zwischen die Polschuhe des Elektromagneten fest eingeklemmt. Schneide und Spalt hatten eine Länge von 3 cm. Der Abstand von der Schneide bis zur oberen Ebene des Spaltpolschuhs war 1 mm. An dem einen Ende der Schneide war eine Lochblende *Sp* angebracht, in fester Verbindung mit der Schneide; ihr Durchmesser lag zwischen $^1/_{10}$ und $^1/_{20}$ mm. 3 cm von dieser Blende, an dem zum Ofenraum zu gelegenen Ende des Messingröhrchens, war ein eng durchbohrter Messingstopfen (vgl. in Fig. 4 bei $R_4$) eingesetzt, der an seiner Außenfläche eine Blende gleicher Größe wie die obengenannte trug. Das Glasplättchen zum Auffangen des Atomstrahls wurde mit einem Halter an das der Ofenseite abgelegene Ende der Schneide

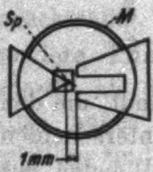


Fig. 8.

gebracht. Mit dieser Anordnung gelang es, gute Molekularstrahlen zu erhalten. *War das Magnetfeld erregt, so ließ sich eine starke beiderseitige Verbreiterung des Niederschlags mit Sicherheit nachweisen.* Dagegen war die Entscheidung nicht zu treffen, ob die Wirkung des Magnetfelds nur in einer Verbreiterung oder in einer Aufspaltung des Atomstrahls bestand, jedoch zeigte sich in der Mitte des verbreiterten Niederschlags auf einer Aufnahme ein deutliches Minimum.

Um zur Entscheidung zu gelangen, mußten noch kleinere Strahldimensionen verwendet werden. Da sich aber gezeigt hatte, daß die im Magnetfeld auf die eingelöteten Eisenpolschuhe wirkenden starken Kräfte zu einer kleinen Deformation des Gehäuses und damit zu einer Zerstörung der Justierung des Molekularstahls Anlaß geben, da ferner die Justierung der Blenden sehr mühsam war, wurde ein neuer Apparat konstruiert, welcher ein starres Messinggehäuse hatte und bei dem außerdem die Schneide leicht zugänglich war.

c) Bei dieser dritten Anordnung, von der Fig. 9 eine Photographie zeigt, bestand das Mittelstück aus einem 1 cm starken Messingring von ~ 6 cm Durchmesser und ~ 3 cm Höhe. Dieser Ring war einseitig durch einen Messingboden von 1 ccm Wanddicke zugelötet, in welchen der Spaltpolschuh so eingelötet war, daß die obere Ebene des Spaltes in der Mitte des Ringes lag und die äußere Grundfläche des Polschuhs außen über den Messingboden einige Millimeter heraus stand. Der Schneidenpol saß auf einem sorgfältig eben geschliffenem Eisendeckel, welcher auf den anderen, gleichfalls geschliffenen Rand des Messingringes gut vakuumdicht paßte. Durch Anschläge und Schrauben war bewirkt, daß beim Aufsetzen des Deckels mit der Schneide diese genau dem Spalt gegenüber und in 1 mm Entfernung ihm exakt parallel lief. In Verlängerung der durch den Spalt vorgezeichneten Rich-

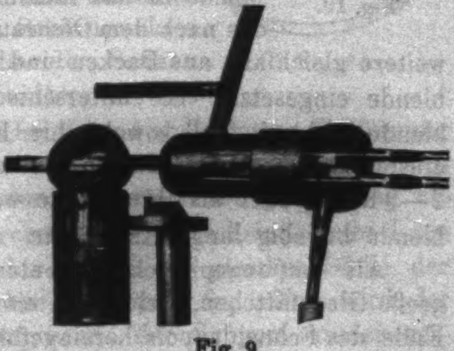


Fig. 9.

tung des Atomstrahls waren an den Messingring zwei Messingrohre angelötet, an welche Ofen- und Plättchenraum [wie bei Anordnung b)] angekittet wurden. Zur besseren Dichtung wurde über den Planschliff Messingring-Eisendeckel, welcher mit zähem Gummifett gedichtet wurde, ein festpassender Dichtungsring geschoben.

Die eine Blende, welche nun nach Art von Spektrometerspalten ausgeführt wurde, mit Backen und Schlitten von nur 2 × 3 mm Größe, wurde an dem Kopf der Schneide angeschraubt und ließ sich, da die Schneide aus dem Apparat herausnehmbar war, leicht in gewünschter Höhe über der Schneide justieren. An das Ende der Schneide wurden 2 Quarzfäden nach Art der Fig. 10 aufgekittet, deren Schnittpunkt in gemessener Entfernung über der Schneide lag. Über ihre Bedeutung als Marken für die Justierung und Ausmessung ist später zu sprechen. Nun wurden Schneide und Spaltblende in das Messinggehäuse eingesetzt und in das nach dem Ofenraum führende Ansatzrohr eine weitere gleichfalls aus Backen und Schlitten bestehende Spaltblende eingesetzt. Sie unterschied sich von der Schneidenblende dadurch, daß sowohl ihre Breite als auch ihre Länge einstellbar war; sie wurde so benutzt, daß ihre Länge nur etwa 2—3 mal größer als ihre Breite war, während die Schneidenblende beliebig lang sein konnte.

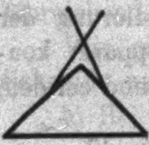


Fig. 10.

Als Auffangeplättchen dienten kleine, etwa 3 × 3 qmm große Glasplättchen, welche an einem Halter bis dicht an das Ende des Schneidenpols hereingeführt waren, so daß die Atome unmittelbar nach Verlassen des Feldes niedergeschlagen wurden. Die Glasplättchen mußten mit größter Sorgfalt gereinigt werden, da sonst die „Entwicklung“ des Niederschlags nicht möglich war (vgl. § 4).

### § 3. Justierung der Apparatur.

Öffnung des Ofens (Fig. 1), Loch im Kühlerdeckel, die Blenden $Sp_1$ und $Sp_2$ müssen in einer geraden Linie liegen, welche genau parallel zum schneidenförmigen Polschuh und in genau bekannter Entfernung von ihm verläuft.

Diese Justierung erfolgte optisch; die Blenden wurden so eingesetzt, daß ein Lichtstrahl, dessen Verlauf durch die beiden Blenden $Sp_1$ und $Sp_2$ gegeben ist, genau in der Mitte durch das Loch im Kühlerdeckel ging, auf dem Kühlerdeckel senkrecht stand und der Schneide parallel lief. Letzteres wird so justiert, daß an dem Ende der Schneide, an welches nachher die Auffangeplatte zu liegen kommt, eine Hilfsblende eingesetzt wird, deren Öffnung in der gleichen Höhe über der Schneide liegt wie die Schneidenblende $Sp_2$.

Die Anordnung *c* wurde später auf Anraten von Hrn. Madelung auch auf andere Weise justiert. Schlitten und Support einer großen Präzisionsdrehbank wurden sorgfältig geschliffen, so daß letzterer auf wenige $\mu$ genau sich verschob. Ein kurzbrennweitiges Fernrohr mit Okularskala wird am Schlitten der Bank fest montiert. Der Eisendeckel mit der Schneide und den Quarzfäden (Fig. 9a) wird am Support angebracht, so daß die Schneide *auf wenige $\mu$ genau parallel* zur Schlittenführung der Drehbank steht. Man bestimmt zuerst die Entfernung des Schnittpunktes der Quarzfäden von der Schneide. Sodann schiebt man den Support weiter, bis der Schneidespalt $Sp_2$ scharf erscheint, und stellt dessen Entfernung von der Schneide ein. Nun wird das Messinggehäuse auf den Deckel aufgeschraubt und der Support weiter geschoben, bis der erste Spalt $Sp_1$ im Fernrohr scharf erscheint. Seine Lage wird so lange verändert, bis er an der gleichen Stelle der Okularskala liegt, wie vorher der Spalt $Sp_2$. Nun wird der Schliff mit dem Kühler aufgesetzt, der Support wieder verschoben, bis das Loch im Deckel des Kühlers eingestellt ist; der Deckel wird so festgeschraubt, daß die Mitte des Kühlerloches wieder an die gleiche Stelle der Okularskala zu liegen kommt. Nun wird der Schliff noch einmal abgenommen, das Öfchen in den Kühler gebracht und seine Öffnung mit einer Leere auf die Öffnung im Kühlerdeckel justiert. Damit ist die optische Justierung beendet. Die gefetteten Schliffe sind mit wenig Fett zu dichten, eine Verschiebung derselben bei dem Evakuieren trat dann nicht ein; dies wurde besonders geprüft, indem man während des Auspumpens einen Lichtstrahl durch die ganze Apparatur hindurch beobachtete. Die letzte

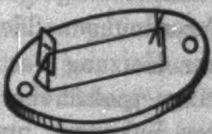


Fig. 9a.

Justierung erfolgt mit Hilfe der Molekularstrahlen selbst. Die mehrfach erwähnten Quarzfäden erzeugen nämlich in dem Niederschlag des Atomstrahls einen „Schatten". Da sowohl die Entfernung der am Anfang der Schneide sitzenden Blende, als auch der Abstand des Schnittpunktes des Quarzfadenkreuzes vom Ende der Schneide genau ausmeßbar ist, ergibt sich aus einer ganz einfachen geometrischen Überlegung die Bahn des Molekularstrahls längs der Schneide, wenn der Abstand seines Niederschlags von dem Schatten des Schnittpunktes auf den Plättchen ausgemessen wird. Nach dieser Methode ist der letzte Versuch justiert; man erkennt auf Fig. 15 deutlich den Schatten des Quarzfadenkreuzes.

Wenn die Apparatur fertig justiert war, wurde sie zwischen die Polschuhe des Elektromagneten geklemmt und an die Pumpen angeblasen. Die übrigen zum Versuch gehörenden Anordnungen bieten nichts Bemerkenswertes: ein Stromkreis zur Heizung des Öfchens, Wasserkühlung durch Kühler und Magnetpolschuhe, Magnetstromkreis, Geißlerröhre zur Prüfung des Vakuums, und zwar je eine am Ofenraum und am Auffangeraum.

### § 4. Die Entwicklung des Niederschlages.

Schon die ersten Vorversuche hatten ergeben, daß selbst bei vollständiger Justierung des Strahlenganges auf die Mitte der Ofenöffnung die Menge des zum Auffangeplättchen gelangenden Metalls so klein ist, daß der Niederschlag mit optischer Methode nicht erkennbar ist. Da in Anbetracht der Kleinheit des zu erwartenden Effektes im magnetischen Feld sehr enge Spaltblenden benutzt werden mußten, so hing die Möglichkeit der Ausführung des ganzen Versuchs ab von der Frage, ob es gelingt, sehr dünne Metallschichten von einer mittleren Dicke von weniger als einer Atomschicht zu verdicken. Denn lange Versuchsdauern waren von vornherein ausgeschlossen, weil dabei der dem Ofen nächstliegende Spalt durch die viel größere Strahldichte an dieser Stelle zuwachsen würde.

Es gelang, die Silberniederschläge mit der Methode der physikalischen Entwicklung zu verdicken, wobei — wie Vorversuche ergeben hatten — die geometrische Form der Niederschläge erhalten bleibt. Dies zeigt sich auch in unseren Aufnahmen Fig. 15, wo der Schatten des Quarzfadenkreuzes die geometrisch zu erwartende Ausdehnung hat.

Das Plättchen, auf welchem die Atome aufgefangen werden sollen, muß mit größter Sorgfalt gereinigt sein, vor allem von Spuren von Fett und Metall frei sein. Ist es mit dem Niederschlag bedeckt, so wird es in den Entwickler gebracht. Dieser bestand aus etwa 10 ccm $^1/_2$—1 prozentiger, nicht zu frischer Hydrochinonlösung, der reichlich Gummiarabicum zugesetzt ist. Nachdem das Plättchen von dieser Lösung gut überspült ist, werden einige Kubikzentimenter 1 prozentiger $AgNO_3$-Lösung zugesetzt. In diesem Entwickler wird das Plättchen unter dauerndem Schaukeln so lange belassen, bis entweder das Bild erscheint, oder bis eine merkliche Trübung des Entwicklers durch ausfallendes Silber eintritt. Dann wird sofort durch Spülen mit destilliertem Wasser die Entwicklung unterbrochen. Man muß sorgfältig vermeiden, daß Spuren des Silberschlammes sich auf dem Plättchen niederschlagen, weil diese jede weitere Entwicklung verderben. Ist nach der ersten Entwicklung noch kein Bild erschienen, so wird in neuer Lösung nach gleicher Art verfahren; und dies kann so lange fortgesetzt werden, bis sich auf dem Plättchen ein allgemeiner grauer Schleier ausbildet. Ist das Bild auch jetzt noch nicht zu sehen, so sind weitere Bemühungen zwecklos. Meist wurde 2—5 mal entwickelt.

Nähere Angaben über diese und andere Entwicklungsmethoden sind aus der Arbeit von **Estermann** und **Stern**[1]) zu ersehen.

## § 5. Ausführung des Versuchs.

Zum Beginn des Versuchs wurde unter langsamen Anheizen des Öfchens die Apparatur mit Gaede-Quecksilberpumpe als Vorpumpe und zwei parallel geschalteten **Volmer**schen *K*-Pumpen evakuiert. Die Isolation des Öfchens gibt viel Gas und Feuchtigkeit ab. Erst wenn letztere vollständig abgepumpt war, wurden die Kühlgefäße zwischen Pumpen und Apparatur mit flüssiger Luft beschickt. Die Kontrolle des Vakuums erfolgte mittels Geißlerröhren, deren je eine mit dem Ofenraum und dem Versuchsraum verbunden war. Ersteres war während des Versuchs dauernd vollständig entladungsfrei bei 8 cm Parallelfunkenstrecke, während das an dem Ofenraum hängende Geißlerrohr gelegentliches schwaches Aufleuchten zeigte. Zur Erreichung dieses Zustandes waren mindestens 3 Stunden erforderlich. Hieran schloß sich sofort der Versuch, indem man nun je nach der Weite der Blenden 4 bis 10 Stunden Silber verdampfen ließ, wobei Temperatur des Öfchens, Vakuum und — bei Versuchen mit Feld — die Konstanz des Magnetstromes dauernd kontrolliert wurden. Nach Beendigung des Versuchs wird der das Auffangeplättchen enthaltende Teil geöffnet, dieses herausgenommen, die Orientierung des Plättchens zu den Polen angezeichnet und der noch unsichtbare Niederschlag entwickelt (vgl. § 4).

---

[1]) J. **Estermann** u. O. **Stern**, Ztsch. f. physik. Chem. **106**. S. 399. 1923.

Von den sehr vielen angefangenen Versuchen kam nur ein kleiner Teil zu Ende, und auch von diesen führte nicht jeder zu einem brauchbaren Molekularstrahlniederschlag. Bei den unvermeidlichen zahlreichen Lötstellen, Kittungen und Fettdichtungen kommen leicht minimale Undichtigkeiten vor; andere Gefahren liegen in dem Silberöfchen. Es kommt vor, daß die Öffnung des Öfchens sich zusetzt; um dies zu vermeiden, war der Deckel einige Millimeter vertieft in das Öfchen eingesetzt und das Loch, wie oben angeführt, exzentrisch eingebohrt, und zwar oberhalb der Mitte. Ferner kristallisiert die erste enge Spaltblende immer mehr zu, so daß die Intensität des Strahls während des Versuchs in unkontrollierbarer Weise abnimmt, so daß mit „Unterbelichtung" immer zu rechnen ist. Noch längere Versuchsdauern haben aber gerade wegen des Zuwachsens der Blende keinen Zweck. Schließlich ist die optische Justierung des Strahlenganges nicht mit voller Sicherheit auszuführen, so daß Unsymmetrien des Strahlenganges vorhanden sind, durch welche entweder nicht die volle Öffnung des Strahlers ausgenutzt wird, oder wenn z. B. der Strahl nicht genau parallel zur Schneide verläuft, der Niederschlag zur quantitativen Verwertung unbrauchbar ist. Die letzten Schwierigkeiten liegen in der Entwicklung, wie im § 4 ausgeführt ist.

Wenn ein Versuch geglückt ist, wird bei der Entwicklung so verfahren, daß die Entwicklung sofort unterbrochen wird, sobald das Bild erscheint. Das Plättchen wird in destilliertem Wasser abgewaschen und unter einem Tropfen Wasser —

damit sich kein Staub auf ihm niedersetzt — mikrophotographiert. Sodann wird die Entwicklung fortgesetzt, nach kurzer Zeit wieder unterbrochen, in gleicher Weise eine Mikrophotographie hergestellt usf., bis ein allgemeiner Entwicklungsschleier auf dem Plättchen gerade einsetzt. Nach Abspülen und Trocknen wird das Plättchen dann zur Aufbewahrung in Kanadabalsam eingebettet. Die mehrfachen photographischen Aufnahmen haben den Zweck, etwaige Einzelheiten, Unsymmetrien der Intensität der Niederschläge o. dgl., die mit verstärkter Entwicklung verschwinden, festzuhalten; die möglichst starke Entwicklung ist erforderlich, um auch schwach belegte Teile erkennbar zu machen, so z. B. besonders zur Entscheidung der Frage, ob im Magnetfeld auch unabgelenkte Atome vorhanden sind. Es sei aber gleich bemerkt, daß sich in keinem Fall irgendeine Änderung in der Form des Niederschlags mit wachsender Entwicklungszeit ergeben hat. Dies sollen die Reproduktionen eines Versuches in Fig. 11[1]) zeigen. Die erste Aufnahme (40fache Vergrößerung des Originals) wurde sofort nach Erscheinen des Bildes gemacht, als der Niederschlag noch keine Spur von metallischem Glanz hatte; die zweite Aufnahme bei Beginn der metallischen Reflexion und schließlich die dritte nach viermaliger Entwicklung; jetzt erkennt man am Original deutlich den Silberglanz.

## § 6. Die Versuchsergebnisse und Folgerungen daraus.

Wir besprechen die Versuchsergebnisse an Hand der Mikrophotographien auf Taf. III. Fig. 12a und b sind Zeichnungen zweier Niederschläge, die mit der Apparatur b) S. 682 gewonnen wurden, und zwar a ohne, b mit Magnetfeld. Man sieht hier bereits deutlich die oben erwähnte Verbreiterung: Der Silberniederschlag ohne Feld ist annähernd kreisrund mit 0,13 mm Durchmesser, der mit Feld erhaltene Niederschlag hat die gleiche Ausdehnung von 0,13 mm senkrecht zum Feld, ist dagegen in Richtung $\partial\mathfrak{H}/\partial s$ auf $\sim$0,20 mm verbreitert mit unscharfer Begrenzung der Ränder.

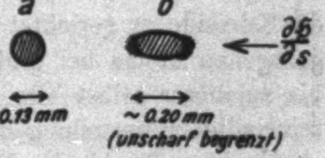


Fig. 12a u. b.

---

[1]) Die Figg. 11a—c, 13, 14, 15a—c u. 16a, b befinden sich auf Taf. III.

Mit der dritten Apparatur und spaltförmiger Blende $Sp_2$ wurden die Aufnahmen Figg. 11, 13—14 erhalten, und zwar zunächst

Fig. 13 ohne Magnetfeld,

Fig. 14 ohne Änderung der Justierung mit Magnetfeld.

Mit einer neuen Anordnung, aber im Prinzip gleicher Apparatur, jedoch mit wesentlich längerer Spaltblende $Sp_2$ und sehr guter Justierung, erhielten wir mit Magnetfeld den Niederschlag der Fig. 15, der in verschiedenen Entwicklungsstufen gegeben ist. Man erkennt hier deutlich die „Schatten“ der gekreuzten Quarzfäden. Woher der gesprenkelte Niederschlag kommt, ist nicht ganz klar. Vielleicht war das Glasplättchen nicht hinreichend sauber oder glatt. Fig. 16a und b zeigen nochmals die beiden Aufnahmen in schwächerer Vergrößerung.

Die Aufnahmen zeigen, daß die experimentellen Ergebnisse in völliger Übereinstimmung stehen mit den vom Standpunkt der Quantentheorie aus zu erwartenden. Insbesondere ist kein Anzeichen dafür vorhanden, daß im magnetischen Feld noch unabgelenkte Atome vorhanden sind. Der Nachweis hierfür ist sehr scharf, weil im unabgelenkten Strahl die Bilder aller Geschwindigkeiten zusammenfallen und deshalb auch ein kleiner Prozentsatz von unabgelenkten Atomen durch die Entwicklung nachweisbar gewesen wäre. Ferner haben der zur Schneide angezogene und der abgestoßene Strahl keine merkbare Intensitätsdifferenz; *bei der Entwicklung erscheinen beide zur gleichen Zeit.*

Die unsymmetrische Form der Niederschläge ist durch die zur Schneide hier zunehmende Stärke der Inhomogenität bedingt. Wie man aus der Spitze der Fig. 14 u. 16a, welche auf die Schneide zu gerichtet ist, sieht, kommen die langsamen angezogenen Atome bei großer Nähe des Strahls an der Schneide bis zu dieser selbst hin. Es sei noch auf die durch die Geschwindigkeitsverteilung der Atome bedingte größere Breite des abgelenkten Strahls im Vergleich zu der Breite des nicht abgelenkten hingewiesen.

Abgesehen von jeder Theorie können wir also als reines Ergebnis des Experimentes feststellen, daß, soweit die Genauigkeit unserer Versuche reicht, Silberatome im Magnetfeld nur *zwei diskrete* Werte der Komponente des magnetischen Moments in Richtung der Feldstärke haben, beide von gleichem Absolutwert und je die Hälfte der Atome mit positivem und negativem Vorzeichen.

### § 7. Die Ausmessung des inhomogenen Magnetfeldes.

Für eine quantitative Verwertung der Versuchsergebnisse ist nach § 1 die Kenntnis der Inhomogenität des Magnetfeldes in Richtung der Kraftlinien erforderlich. Dieselbe wurde ermittelt aus gesonderten Messungen von $\mathfrak{H}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}$ und von $\mathfrak{H}$.

Zur Messung von grad $\mathfrak{H}^2$ wurde die Abstoßung benutzt, welche ein diamagnetischer Probekörper im inhomogenen Felde erfährt. Die Eigenart der Polschuhanordnung und das Bedürfnis, die Inhomogenität an jeder Stelle des Feldes zwischen den nur wenig über 1 mm voneinander entfernten Polschuhen von $^1/_{10}$ zu $^1/_{10}$ mm kennen zu müssen, führte zu folgender Methode (Fig. 17): Der Probekörper *P* besteht aus einem sehr reinen Wismutdraht von $^1/_{10}$ mm Durchmesser und 3 mm Länge.[1]) Er ist mit einer Spur Schellack an einem eben noch stabilen Quarzfaden befestigt, welcher selbst an einem V-förmig gebogenen Quarzstäbchengerüst hängt. Dieses ist an einem dünnen, runden geraden Glasstäbchen (~ 0,3 mm Φ) angekittet, welches in zwei kreisförmigen Ösen aus Silberdraht frei beweglich aufgehängt ist. Es trägt außerdem einen Spiegel *S* und ein Gegengewicht *G*, ferner bei *M* ein zur Zeichenebene senkrechtes Querstäbchen zum Anhängen von Gewichten (vgl. unten).

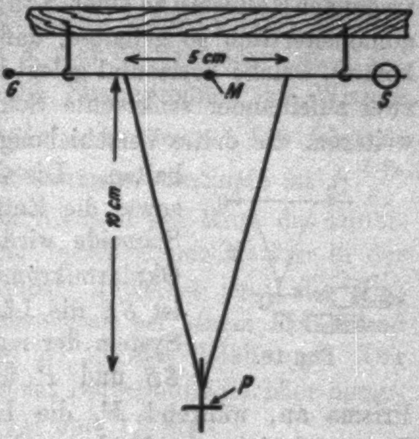


Fig. 17.

Der Probekörper *P* muß parallel zur Schneide stehen, er soll in verschiedene ausmeßbare Entfernungen von der Schneide

---

1) Es wurden Probekörper verschiedener Dicke und Länge benutzt. Wir geben oben nur das System an, mit welchen die definitiven Messungen ausgeführt wurden.

gebracht werden können und entweder genau in der durch die Schneide gehenden Symmetrielinie des Magnetfeldes oder in meßbaren Abständen darunter oder darüber liegen. Da das Feld außerdem längs der ganzen Schneide ausgemessen werden soll, so muß das System so aufgehängt sein, daß es in fünf verschiedenen Richtungen justiert werden kann, nämlich: *Verschiebung* längs der Schneide, in der Höhe und in der Richtung der Kraftlinien, und *Drehung* zur Parallelrichtung mit der Schneide in der horizontalen (Kraftlinien-)Ebene und in der zum Feld vertikalen Ebene. Die dritte und letzte Drehungsmöglichkeit des Systems, die um eine parallel zur Schneide verlaufenden Achse, wird zur Messung verwendet, indem das ganze Apparätchen (Fig. 17) so gehalten ist, daß $SMG$ parallel zur Schneide verläuft.

Zur Ausführung dieser fünf Verschiebungen bzw. Drehungen ist das System mit dem oberen festen, die Silberschlingen tragenden Haltestab an einem Schmidt-Haenschschen Kristallgoniometertisch so gehalten, daß der Stab in die Tischachse kommt, welche horizontal gelegt ist; dieser Drehtisch hat selbst zwei aufeinander senkrechte Schlitten und ist noch an einem weiteren, die dritte Verschiebung ermöglichenden Schlitten gehalten. Die Justierung und ihre Prüfung, sowie die Entfernung des Systems von der Schneide wird mit zwei Mikroskopen mit Okularmikrometer ausgeführt. In Fig. 18 ist $SS$ die Längsseite der Schneide, $P$ das System der magnetischen Wage. $M_1$ visiert $SS$ und $P$ über ein total reflektierendes Prisma an, während $M_2$ die Lage des Systems relativ zur Symmetrieebene des Feldes, welche in Fig. 18 durch $SS$ senkrecht zur Zeichenebene verläuft.

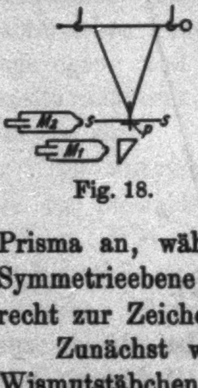


Fig. 18.

Zunächst wurde festgestellt, daß die Aufhängung ohne Wismutstäbchen $P$, jedoch schon mit dem zur Ankittung desselben zu verwendenden Schellack keine ponderomotorische Kraft im Magnetfeld erfuhr. Sodann wurde das Stäbchen $P$ an die Wage angekittet und zwischen die Pole gebracht, sodaß ohne Feld das ganze System senkrecht und frei hing. Bei Erregung des Feldes wird $P$ von der Schneide $S$ abgestoßen, Fig. 19; $P$ schlägt an dem der Schneide gegenüberliegenden

Pol an. Nun wird mit Hilfe des Schlittens die Aufhängung des Systems in Richtung des Pfeils so weit verschoben, daß *P* freilag zwischen den Polen, wobei natürlich gleichzeitig mit einem der beiden anderen Schlitten das ganze System gesenkt wurde, so daß *P* in der gewünschten Ebene des Feldes blieb. Die Neigung, welche das System erfährt, wenn es nun in verschiedene Entfernungen von *S* gebracht wird, wird mit Spiegel, vertikaler Skala und Fernrohr abgelesen. Die Kraft nimmt mit Annäherung an die Schneide sehr stark zu; wird die Neigung des Spiegels zu groß, so wird auf den Arm *M* bei *K* ein Gewicht aufgelegt und hierdurch eine teilweise Kompensation der Abstoßung erreicht. Man gewinnt hiermit gleichzeitig die absolute Eichung der Wage in Dyn, da alle in Betracht kommenden Hebelarme gemessen werden können, nämlich der Hebelarm $M_0 K$ der Kraft *K* und der Hebelarm $M_0 P$ der magnetischen Kraft $\mathfrak{H}\frac{d\mathfrak{H}}{ds}$. Die Suszeptibilität des Wismut wurde dem Landolt-Börnstein entnommen. Die folgende Fig. 20 gibt einen Teil der Messungen. Ordinate ist $\mathfrak{H}\frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial s}$ in relativem Maße, Abszisse der Abstand der Mitte des Drähtchens *P* von der Schneide. Die verschiedenen Marken in der Kurve haben folgende Bedeutung: Zunächst sind alle Messungen, bis auf die mit ⊡ bezeichneten bei einem Polabstand von 1,5—2 mm gemacht, die ⊡ bei 1,0 mm Polabstand. Der Abstand bei den Versuchen, die zur Berechnung nachher herangezogen werden, lag zwischen 1,0 und 1,5 mm.

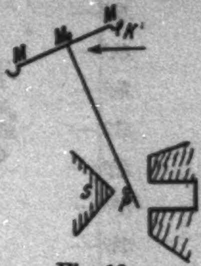
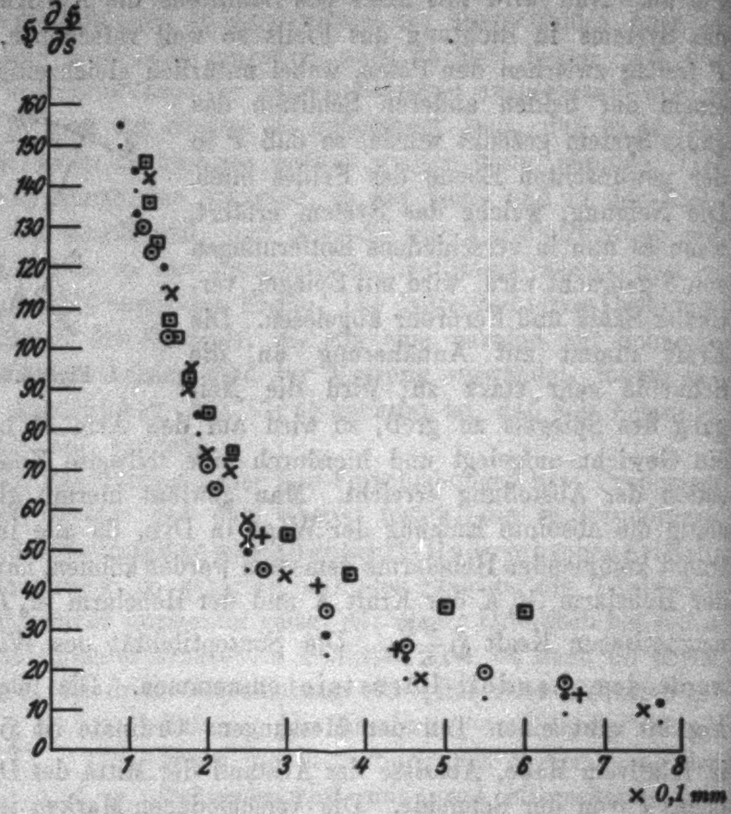


Fig. 19.

Die zweite Kurve Fig. 21 zeigt den Verlauf von grad $\mathfrak{H}^2$ in der Symmetrieebene (+++), und 1 mm und 2 mm oberhalb (oder unterhalb) der Symmetrieebene. In den beiden letzten Fällen gab es bei Abständen unter 0,17 bzw. 0,27 mm keine stabile Lage mehr.

*Die Messung des Feldes* $\mathfrak{H}$ erfolgte durch Bestimmung der Widerstandsänderung eines 2 cm langen, gerade gespannten Wismutdrahtes von 0,1 mm Durchmesser ($w_0 = 2{,}35\ \Omega$), welcher mit derselben Justierungsvorrichtung wie die magnetische Wage an jede gewünschte Stelle des Feldes gebracht werden konnte.



● ● ● **Messungen in der Symmetrieebene ganz am Ende der Schneide**
× × × **Messungen in der Symmetrieebene in der Mitte der Schneide**
○ ○ ○ **Messungen in der Symmetrieebene zwischen Mitte und Ende der Schneide**
} **teils am gleichen Tage teils an verschiedenen Tagen**
+ + + **Messungen in der Symmetrieebene wie ○ ○ ○ nach ganz neuer Justierung mit neuem System.**

Fig. 20.

Die Kombination beider Messungen ergibt die Inhomogenität als Funktion des Abstandes $s$ ($s = 0$ ist die Schneide).

| $s$ mm | $\mathfrak{H}\frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial s}$ | $\mathfrak{H} \times 10^{-3}$ | $\frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial s} \times 10^{-4}$ | $\left(\frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial s} \times 10^{-4}\right)$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,15 | 4,13 | 17,5 | 23,6 | |
| 0,20 | 3,00 | 16,5 | 18,2 | (20,0) |
| 0,30 | 2,04 | 15,0 | 13,6 | (15,0) |
| 0,40 | 1,57 | 14,0 | 11,2 | (10,0) |
| 0,60 | 0,93 | 12,8 | 7,6 | ( 6,0) |

Die in der letzten Spalte stehenden eingeklammerten Werte geben die aus $\triangle \mathfrak{H}$ und $\triangle s$ berechnete Inhomogenität, wie man sieht, in Anbetracht der Ungenauigkeit dieser Methode,

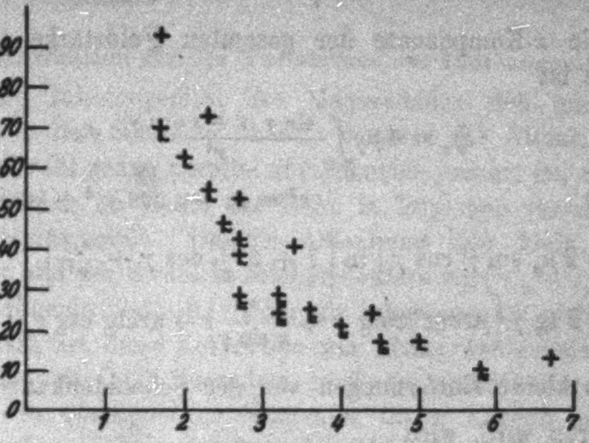


Fig. 21,

in hinreichender Übereinstimmung mit den direkt gemessenen Werten.

Zur Kontrolle der Feldausmessung wurde $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}$ in der Symmetrieebene der Schneide nach der Stefanschen Methode berechnet. Wir machen die Symmetrieebene zur $xy$-Ebene eines Cartesischen Koordinatensystems und die unendlich lange Schneidenkante zur $y$-Achse (vgl. Fig. 22). Wir nehmen an, daß die Schneide bis zur Sättigung magnetisiert ist und daß die Magnetisierung überall die Richtung der $x$-Achse hat. Das magnetische Moment der Volumeinheit sei $\mu_0 = \sim 1725$ *CGS*. Ist $\gamma$ der halbe Schneidenwinkel, so ist die Dichte des freien Magnetismus an der Oberfläche der Schneide $\mu_0 \sin \gamma$. Ein der $y$-Achse paralleller Streifen der Oberfläche von der Breite $ds$ erzeugt also in der Entfernung $r$ eine Feldstärke

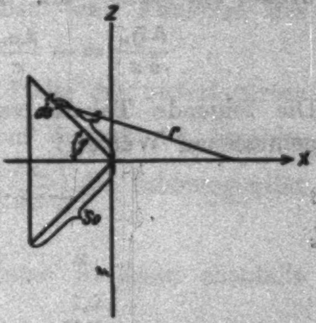


Fig. 22.

$$d\mathfrak{H} = \frac{2\mu_0 \sin \gamma \, ds}{r}.$$

Die $x$-Komponente ist für irgendeinen Punkt der Symmetrieebene

$$d\,\mathfrak{H}_x = \frac{2\mu_0 \sin\gamma\, d\,s}{r} \cdot \frac{x + s\cos\gamma}{r}$$

und die $x$-Komponente der gesamten Feldstärke in diesem Punkte ist

$$\mathfrak{H}_x = 4\,\mu_0 \int\limits_0^{s_0} \frac{\sin\gamma\,(x + s\cos\gamma)}{r^2}\, d\,s$$

$$r^2 = (x + s\cos\gamma)^2 + (s\sin\gamma)^2$$

$$\mathfrak{H}_x = 2\,\mu_0 \sin\gamma\cos\gamma \left\{ \ln\left[1 + 2\frac{s_0}{x}\cos\gamma + \frac{s_0^2}{x^2}\right] + 2\,\mathrm{tg}\,\gamma \left[\mathrm{arctg}\left(\mathrm{cotg}\,\gamma + \frac{s_0}{x\sin\gamma}\right) - \mathrm{arctg}\,\mathrm{ctg}\,\gamma\right]\right\}.$$

Für so kleine Entfernungen von der Schneidenkante, daß $\frac{s_0}{x}$ sehr groß wird, wird

$$\mathfrak{H}_x = 4\,\mu_0 \sin\gamma\cos\gamma \ln\frac{s_0}{x},$$

also

$$\frac{\partial\,\mathfrak{H}_x}{\partial\,x} = -\,4\,\mu_0 \sin\gamma\cos\gamma\,\frac{1}{x}$$

$\frac{\partial\,\mathfrak{H}_x}{\partial\,x}$ wird ein Maximum für $\gamma = \frac{\pi}{4}$, d. h. wenn der Schneidenwinkel ein rechter ist. In diesem Falle wird

$$\frac{\partial\,\mathfrak{H}_x}{\partial\,x} = -\,\frac{2\,\mu_0}{x} = -\,\frac{3450}{x}\ \text{Gauss cm}^{-1}.$$

Die folgende Tabelle vergleicht die so berechneten mit den gemessenen Werten

$$\frac{\partial\,\mathfrak{H}}{\partial\,x} \times 10^{-4}.$$

| $x$ | $\frac{\partial\,\mathfrak{H}}{\partial\,x}$ beob. | $\frac{\partial\,\mathfrak{H}}{\partial\,x}$ ber. |
|---|---|---|
| 0,1 | — | 34,5 |
| 0,15 | 23,6 | 23,0 |
| 0,20 | 18,2 | 17,2 |
| 0,30 | 13,6 | 11,5 |
| 0,40 | 11,2 | 8,6 |

Die Berücksichtigung der Wirkung des anderen spaltförmigen Poles, die hier bei größerem $x$ die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten verschlechtert, verbessert die Übereinstimmung und verringert die Änderung des Gradienten mit $x$. Die Berücksichtigung dieser Variabilität des Feldgradienten wird im folgenden Kapitel bei der Berechnung der Ablenkung der Atome behandelt.

### § 7a. Korrektion für die Variabilität der Inhomogenität.

Da die Inhomogenität des Magnetfeldes sich mit dem Abstand von der Schneide ändert, kommen die Atome, auch wenn der Strahl genau parallel zur Schneide justiert ist, infolge ihrer Ablenkung im Laufe der Bahn in Regionen verschieden großer Inhomogenität. Da die Ablenkung sehr klein, etwa $^1/_{10}$ mm ist und der Strahl in solcher Entfernung ($^2/_{10}$—$^3/_{10}$ mm) von der Schneide verläuft, in der die Inhomogenität nicht sehr stark variiert, ist diese Korrektion nur klein; wenigstens beim abgestoßenen Strahl. Trotzdem muß zur quantitativen Berechnung des magnetischen Momentes dieser Einfluß berücksichtigt werden. Dies geschah in der Weise, daß die Änderung der Inhomogenität bei der kleinen Verlagerung der Atomstrahlbahn als lineare Funktion der Entfernungsänderung von der Schneide angesetzt wurde, d. h.

$$\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x} = \left(\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}\right)_0 + \frac{s}{s_l}\left[\left(\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}\right)_l - \left(\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}\right)_0\right] \cdot$$

Hierin bedeutet $s$ die Ablenkung des Strahles im Magnetfeld senkrecht zur Strahlrichtung, die also eine Funktion des Weges $l$ im Magnetfeld ist.

$\left(\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}\right)_0$ ist die Inhomogenität an Stelle des unverlagerten Strahles, d. h. beim Magnetversuch am Anfang des Strahles ($l = 0$) beim Eintritt ins Magnetfeld, $\left(\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}\right)_l$ die Inhomogenität an der Stelle $l$.

Die Beschleunigung $\frac{d^2 s}{d t^2}$ der Atome ist dann ebenfalls eine lineare Funktion von $s$

$$\frac{d^2 s}{d t^2} = a + b s ,$$

wobei $a = \frac{\mathsf{M}}{M}\left(\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}\right)_0$ (𝖬 das magnetische Moment pro Mol.; Bohrsches Magneton pro Mol.)

$$b = \frac{\mathsf{M}}{M}\left[\left(\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}\right)_l - \left(\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}\right)_0\right]\frac{1}{s_l}$$

($M$ das Atomgewicht).

Daraus ergibt sich

$$s = \tfrac{1}{2} a t^2 + \tfrac{1}{24} b a t^4 + \ldots$$

Also:

$$s = \frac{1}{2} a t^2 \left(1 + \frac{1}{12} b t^2\right)$$

$$= \frac{1}{2} \frac{\mathrm{M}}{M} \left(\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}\right)_0 t^2 \left[1 + \frac{1}{12} \frac{\left(\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}\right)_1 - \left(\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}\right)_0}{\left(\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}\right)_0 \cdot s_1} \frac{\mathrm{M}}{M} t^2\right].$$

## § 8. Berechnung des Magnetons.

Die Berechnung des magnetischen Momentes des Silberatoms wurde in folgender Weise vorgenommen: für den betreffenden Versuch wurden der Abstand des Strahles von der Schneide bestimmt und die dazu gehörigen Werte von $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}$ aus den Messungen § 7 ermittelt. Ferner wurde die Ablenkung $s$ so bestimmt, daß die Verlagerung der *Mitte* des Strahles unter dem Einfluß des Magnetfeldes ausgemessen wurde. Die Zeit $t$, welche der Atomstrahl zum Durchlaufen des Magnetfeldes braucht, ergibt sich aus der Länge des Feldes und der Geschwindigkeit der Atome.

Da nach § 1 sich im abgelenkten Atomstrahl die Bilder für verschiedene Geschwindigkeiten überlagern, ist es unsicher, welcher mittlere Geschwindigkeitswert der Mitte des abgelenkten Strahles zuzuordnen ist. Wir glauben diese Schwierigkeit dadurch überwunden zu haben, daß wir für die Geschwindigkeit denjenigen Wert einsetzten, welcher sich aus den direkten Messungen dieser Geschwindigkeit unter ganz analogen Bedingungen — Ablenkung durch Corioliskraft und Ausmessung der Mitte des abgelenkten Streifens — ergab.[1] Dieser Wert lag etwa in der Mitte zwischen

$$\sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad \text{und} \quad \sqrt{\frac{4RT}{M}}.$$

Für die Berechnung wurde also der Wert $\sqrt{\frac{,5RT}{M}}$ eingesetzt.

Die Temperatur des verdampfenden Silbers betrug, wie nachträglich durch Thermoelementmessung unter den gleichen Bedingungen wie bei den Versuchen festgestellt wurde, rund 1050° C mit einem maximalen Fehler infolge von Temperaturschwankungen während der langen Versuchsdauer von 30°.

---

[1] O. Stern, Zeitschr. f. Phys. 2. S. 49. 1920; 3. S. 417. 1920.

Schließlich wurde für das magnetische Moment ein Bohrsches Magneton (pro Mol.) = 5600 CGS angenommen. Aus diesen Daten wurde aus der oben (S. 698) abgeleiteten Formel die theoretisch zu erwartende Ablenkung berechnet. Es wurden nur die abgestoßenen Strahlen zur Berechnung verwendet, weil bei den angezogenen Strahlen infolge der unregelmäßigen Verbreiterung, wie sie besonders deutlich aus Fig. 14 ersichtlich ist, die Mitte der Ablenkung nicht mit der genügenden Sicherheit festzustellen war. Eine Korrektion wegen der diamagnetischen Abstoßung ist nicht erforderlich, da dieselbe auch im ungünstigsten Fall mehrere tausendmal kleiner als die beobachtete Abstoßung ist. Die Ausmessung und Berechnung von den Aufnahmen Nr. 14 und Nr. 15 führte zu den Werten der folgenden Tabelle:

| Nr. der Aufnahme | Entfernung des unabgelenkten Strahles von der Schneide | Mittlere Ablenkung des abgestoßenen Strahles | |
|---|---|---|---|
| | | berechnet | beobachtet |
| 15 | 0,32 mm | $0{,}10_1$ mm | $0{,}10_3$ mm |
| 14 | 0,21 mm | $0{,}14_8$ mm | 0,15 mm |

Die Genauigkeit der Messungen schätzen wir auf 10 Proz. Innerhalb dieser Fehlergrenzen zeigen also die Versuche, daß das Silberatom im Normalzustand ein Bohrsches Magneton hat.

## § 9. Ergebnis.

Die im vorstehenden mitgeteilten Versuche erbringen

1. den experimentellen Nachweis der Debye-Sommerfeldschen magnetischen Richtungsquantelung
2. die experimentelle Bestimmung des Bohrschen Magnetons.

Schließlich möchten wir dem Institutsmechanikermeister Hrn. **Adolf Schmidt** für seine unermüdliche und verständnisvolle Hilfe unseren aufrichtigen Dank sagen.

Frankfurt a. M. und Hamburg, 1923.

(Eingegangen 26. März 1924.)

## 2. *Der Nachweis stehender Lichtwellen als Vorlesungsversuch;*

### *von K. Leistner und W. Möbius.*

Die ursprünglichen **Wienerschen**[1]) Versuche zum Nachweis stehender Lichtwellen sind für einen Vorlesungsversuch wenig geeignet, weil sie keine unmittelbare Beobachtung der auftretenden Interferenzstreifen gestatten. Auch ist die Herstellung der photographisch wirksamen Schicht nicht ganz einfach. Es war daher von Interesse, eine möglichst einfache Anordnung zur unmittelbaren Beobachtung der stehenden Wellen zu beschaffen. Die von **Drude** und **Nernst**[2]) vorgeschlagene Anordnung, welche die Fluoreszenzwirkung des ultravioletten Lichtes verwendet, bedarf einer Quarzoptik und hat sich wohl aus diesem Grunde nicht allgemein eingebürgert. **Selényi**[3]) ersetzt die photographische Schicht durch eine Schicht kleiner Schwefelteilchen, die durch Lord **Rayleigh**sche Beugung die Maxima der stehenden Wellen sichtbar machen. Er bemerkt aber dazu, daß die Erscheinung, die dann beobachtet wird, nicht völlig eindeutig sei, weil noch die von ihm gefundenen „den **Wiener**schen reziproken“ Interferenzstreifen auftreten können, bei denen ein Strahl vom Teilchen unmittelbar, der andere auch vom Teilchen, jedoch nach Reflexion am Spiegel zum Auge gelangt. Er fordert zur Eindeutigkeit des Versuchs, daß man die **Wiener**schen Streifen müsse von hinten beobachten können, und ändert ihn zu diesem Zwecke so ab, daß einfallender und reflektierter Strahl aufeinander senkrecht stehen. Endlich hat der eine von uns[4]) eine Anordnung ausgearbeitet, bei der beide Strahlen gegeneinander laufen und die stehenden Wellen in beträchtlicher Entfernung von den zwei Spiegeln zustandekommen. Er hat die Interferenzstreifen zuerst durch abgebeugtes Licht, dann auch photographisch nachgewiesen. Hier können weder Newtonsche noch Selényische Streifen stören, aber der Aufbau des Versuchs erfordert viel Zeit und das macht ihn für Vorlesungszwecke ungeeignet.

---

[1]) O. **Wiener**, Wied. Ann. d. Phys. **40**. S. 203. 1890.

[2]) P. **Drude** u. W. **Nernst**, Wied. Ann. d. Phys. **45**. S. 460. 1892.

[3]) P. **Selényi**, Ann. d. Phys. **35**. S. 444. 1911. Ausführlicher in Math. u. naturw. Berichte aus Ungarn **27**. S. 76. 1912.

[4]) K. **Leistner**, Ann. d. Phys. **74**. S. 325. 1924.

Wir glauben nun auf Grund angestellter Beobachtungen, daß die von Hrn. Selényi befürchtete Unklarheit in der Deutung der auftretenden Streifen doch nicht so bedenklich ist, daß man deshalb von der Verwendung dieser Anordnung als Vorlesungsversuch absehen müßte. Es schien uns um so mehr erwünscht, dieses Bedenken zu zerstreuen, als es sich um eine, wenn auch nicht aus großer Ferne sichtbare, so doch rasch und einfach zusammenstellbare Demonstration einer wichtigen physikalischen Erscheinung handelt. Man hat nur einen Spiegel und eine nach Selényi mit Schwefelteilchen überzogene Glasplatte in derselben Weise zusammenfügen, wie es O. Wiener bei seiner photographischen Anordnung angegeben hat, und das Plattenpaar dann an den Ort eines Spektrums, etwa dort, wo es scharf eingestellt ist, zu bringen, um die Streifen auftreten zu sehen.

Daß diese Streifen nicht Newtonscher Art sind, sieht man, auch ohne Benzol zwischen die Platten zu bringen, daraus, daß sie bei jeder Blickrichtung zu sehen sind bis nahe zur streifenden Beobachtung der Plattenoberfläche, sowie auch daraus, daß eine Platte ohne Schwefel nur schwache, nach sorgfältiger Reinigung gar keine Streifen erkennen läßt. Man kann sich auch davon überzeugen, daß die Streifen, wie man das bei den stehenden Wellen verlangen muß, ortsfest sind, also bei Veränderung der Blickrichtung nicht auf der Platte wandern. Man kann das besonders dann gut feststellen, wenn man Benzol zwischen die Platten bringt, von der schmalen Kante her beobachtet und auf dem Silberspiegel eine kleine Marke anbringt. Eine schwache Lupe erleichtert noch diese Beobachtung.

Es läßt sich aber auch zeigen, daß die Streifen, wenigstens im wesentlichen, nicht Selényischer Art sind. Denn wenn man den Silberspiegel durch eine Glasplatte ersetzt, erscheinen sie ebenfalls und können nun auch, wie **Selényi** es fordert, von hinten beobachtet werden, und zwar ebenfalls fast bis zur streifenden Beobachtung der Plattenoberfläche. Daß der Unterschied in der Lichtstärke der hellen und dunkeln Streifen bei Beobachtung von hinten kleiner ist als bei Beobachtung von vorn, läßt sich dadurch erklären, daß die Teilchen vermutlich (sonst würde das abgebeugte Licht wohl nicht zur Beobachtung ausreichen) von solcher Größe sind, daß sie in der Richtung des erregenden Lichtes mehr Licht abbeugen als in der entgegengesetzten Richtung.[1]) Denn wenn man von dem einfallenden Lichte zunächst den Anteil berücksichtigt, der dem am Glase reflektierten gleich ist, so bilden diese beiden zusammen die stehenden Wellen, und man darf wohl annehmen, daß unter ihrem Einflusse die kleinen Teilchen nach beiden Richtungen gleichviel Licht abbeugen und die Interferenzstreifen von vorn wie von hinten betrachtet den gleichen Eindruck machen würden. Nun bleibt aber noch der sehr erhebliche Anteil des einfallenden Lichtes übrig, der an der Bildung der stehenden Wellen nicht teilnimmt. Er liefert nach der **Mieschen** Theorie[1]) in der Richtung des erregenden Lichtes, also bei Beobachtung von der Rückseite der Platten her, mehr abgebeugtes Licht als bei Beobachtung von vorn. Da nun diese Wirkung den hellen wie den dunklen Streifen der stehenden Wellen übergelagert ist, wird der relative Helligkeitsunterschied der hellen und dunklen Streifen bei Beobachtung von vorn größer sein als bei Beobachtung von hinten. Mit einem durchsichtigen Silberspiegel sind die Streifen auch von hinten besser zu sehen. Wenn man übrigens das Plattenpaar herumdreht, so daß die leere Platte der Lichtquelle zugekehrt ist, sieht man von hinten die **Selényischen** Streifen.

Leipzig, Physik. Inst. d. Univ., April 1924.

---

[1] G. **Mie**, Ann. d. Phys. **25**. S. 377. 1908. Daß dieses ursprünglich für Goldteilchen abgeleitete Ergebnis wenigstens qualitativ auch für andere Teilchen gelte, wird auch anderwärts angenommen. Vgl. z. B. A. **Szegvari**, Zeitschr. f. Phys. **21**. S. 349. 1924.

(Eingegangen 12. April 1924.)

# 3. *Versuche über den Beginn der Glimmentladung in Wasserstoff und Luft;*

## *von Kurt Oelkers.*

(Hallesche Doktordissertation.)

### Ziel der Untersuchung.

1. Für die Entladungsvorgänge hat J. S. Townsend[1]) eine sehr schöne Theorie entwickelt, die die Entladung im ganzen und auch manche Einzelheiten gut erklärt. Trotzdem kann man wohl sagen, daß in dieser Theorie noch nicht alle Umstände, die auf die Entladung Einfluß haben, berücksichtigt sind. Nach ihr müßte, wenn das Entladungspotential erreicht ist, der Strom sogleich ins Unendliche wachsen, und es dürften keine höheren Spannungen mehr möglich sein. Die Erfahrung lehrt dagegen, daß der eigentlichen Entladung schon bei niedrigeren Spannungen entladungsartige, aber nur kurz andauernde Stromstöße vorhergehen. Besonders eingehend wurden diese der eigentlichen Entladung vorhergehenden Erscheinungen bei niedrigen Drucken von E. Reiche[2]) untersucht. Gegen seine Versuche kann man noch den Einwand machen, daß in dem etwas kompliziert gebauten Entladungsgefäß Fettschliffe nicht vermieden waren, deren Folgen Fettdämpfe im Gase und unsaubere Oberflächen sein mußten. Die folgende Arbeit schließt sich an Reiche an. Ich benutzte fast dieselbe Versuchsanordnung, aber das Entladungsgefäß war wesentlich einfacher gebaut, und es wurde besonderer Wert auf die Fernhaltung von Fettdämpfen gelegt. Außerdem waren die Elektroden auswechselbar. Auch die Gasfüllung konnte geändert werden: Wasserstoff und Luft. Auf Entfernung der Wasserdämpfe wurde keine besondere Sorgfalt verwendet.

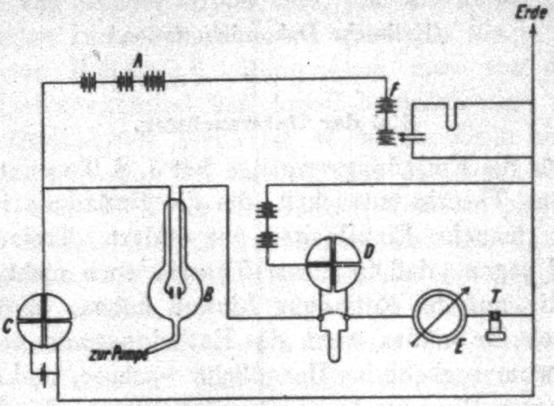
---

1) J. S. Townsend, Phil. Mag. (6) 5. S. 389. 1903.

2) E. Reiche, Ann. d. Phys. 52. S. 109. 1917.

### Versuchsanordnung und Apparate.

2. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 dargestellt. Die Stromquelle war eine im Hörsaal des Instituts aufgestellte Hochspannungsbatterie (*A*), von der zwei gut isolierte Leitungen zur Apparatur führten, um leicht das Vorzeichen der angelegten Spannung wechseln zu können. Ein Pol der Hochspannungsbatterie lag direkt an einer Elektrode des Entladungsgefäßes *B*, mit der auch das Spannungselektrometer verbunden war. Bei stärkeren Strömen wurde kurz vor der Elektrode noch ein Wasserwiderstand als Sicherung gegen Lichtbogenentladung eingeschaltet. Die andere Elektrode war durch die beiden Strommeßinstrumente *D* und *E* und eine Zusatzbatterie *F* mit dem zweiten Pol der Hochspannung verbunden. Zwischen Strommeßinstrument und Zusatzbatterie lag die Erdung. Das Stück des Stromkreises vom Entladungsgefäß zu den Strommeßinstrumenten wurde durch eine 3 cm weite geerdete Blechröhre elektrostatisch geschützt.

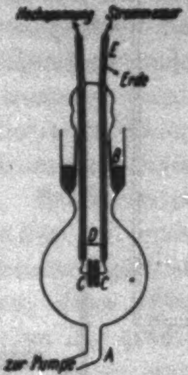


Versuchsanordnung

Fig. 1.

3. Eine Abbildung des Entladungsgefäßes ist in Fig. 2 gegeben. Das kugelförmige Glasgefäß hat einen Durchmesser von 8 cm. Das untere Ansatzrohr *A* dient zum Evakuieren und Füllen des Gefäßes mit Wasserstoff oder Luft, und oben läuft das Gefäß in einen weiten Rohrstumpf *B* aus, in den ein Schliff eingesetzt wird, der die Elektroden trägt. Die Zuführungsdrähte sind mit Glas umgeben. Der Schliff ist leicht

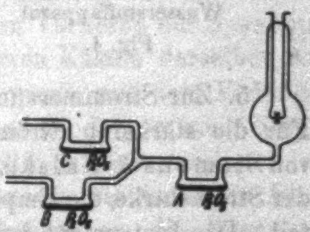
herauszunehmen, um die Elektroden zu reinigen und auszuwechseln. Verwendet wurden Elektroden aus Aluminium, Kupfer, Stahl und Silber. Sie hatten einen Durchmesser von 2 cm und eine Dicke von 3 mm. Nachdem sie mit dem feinsten Sandpapier abgeschmirgelt und mit Alkohol abgetupft waren, wurden sie auf Gewinde, die am Ende der Zuführungsdrähte eingeschnitten waren, aufgeschraubt. Sie standen bei allen Versuchen im Abstand von 2 mm einander planparallel gegenüber. Über der Entladungsstrecke befand sich, an den Glasröhren angebunden, ein Platinblech *D*, auf dem Polonium elektrolytisch niedergeschlagen war als Ionisator. Um die Glasröhre mit der Zuführung zur geerdeten Elektrode wurde ein geerdeter Schutzring *E* aus Stanniol gelegt, um einen etwaigen Elektrizitätsübergang in der Oberflächenhaut des Glases zu verhindern.



Entladungsgefäß

Fig. 2.

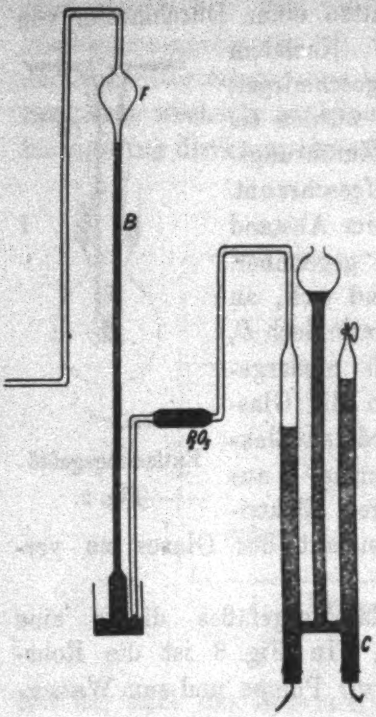
Zum Evakuieren des Entladungsgefäßes diente eine Sprengelsche Quecksilberpumpe. In Fig. 3 ist die Rohrverbindung vom Entladungsgefäß zur Pumpe und zum Wasserstoffentwicklungsapparat gezeichnet. Um das Gas zu trocknen, wurden an mehreren Stellen der Glasapparatur Röhrchen mit Phosphorpentoxyd eingesetzt (Fig. 3 bei *A*, *B* und *C*). Zur Vermeidung von Fettdämpfen wurde von der Verwendung von Hähnen abgesehen und die Schliffe mit Phosphorpentoxyd abgedichtet mit Ausnahme des großen Schliffes am Entladungsgefäß, der mit Gummifett gedichtet war, damit er leicht herausgenommen werden konnte.



Trocknungsvorrichtung

Fig. 3.

Der Wasserstoffentwicklungsapparat und seine Verbindung mit dem Entladungsgefäß ist in Fig. 4 dargestellt. Der Wasserstoff wurde in der elektrolytischen Zelle *C* entwickelt, durch ein Röhrchen mit Phosphorpentoxyd hindurchgeleitet und trat aus einer feinen Glasspitze durch das Quecksilber des Barometerrohres *B* in den Apparat ein. Oberhalb des Barometerrohres befand sich ein Quecksilberfang *F*, um das Hineinspritzen von Quecksilber in die Apparatur zu verhindern. Vor dem Gebrauch wurde die ganze Glasapparatur und das Quecksilber gründlich gereinigt und gut getrocknet.



Wasserstoffapparat
Fig. 4.

4. Als Spannungsmesser diente ein Quadrantelektrometer von **Ruhmkorff-Carpentier**, dessen Nadel mit der nicht geerdeten Elektrode des Entladungsgefäßes verbunden wurde und an dessen Quadranten ein Kalomelelement gelegt war, dessen einer Pol an dem Erdungspunkt lag. Die Nadel war an einem Kupferlamettafaden aufgehängt. Bei einem Skalenabstand von etwa 1 m konnte man Spannungen bis 600 Volt messen. Im Hauptmeßbereich von 250 bis 500 Volt war die Messung bis auf $^1/_{10}$ Volt genau.

5. Zur Strommessung wurden zwei Instrumente verwandt. Für die stärkeren Ströme diente ein Drehspulengalvanometer von **Siemens & Halske**. Der Ausschlag war genau proportional der Stromstärke, die Empfindlichkeit $7{,}5 \cdot 10^{-10}$ Amp. pro Skalenteil. Das Instrument hatte einen Widerstand von 10000 Ohm. Um stärkere Ströme bis zur Größenordnung $10^{-4}$ Amp. messen zu können, wurden geeignete Nebenschlüsse verwandt. Die schwächeren Ströme beim Beginn der Stoßionisierung wurden mit einem **Dolezalek**schen Quadrantelektrometer gemessen, welches einen großen Flüssigkeitswiderstand als Nebenschluß hatte. Ich nahm dazu Amylalkohol mit einem kleinen Zusatz von Cadmiumjodid in engen Kapillaren. Die Widerstände hatten U-Form und waren an den Enden auf $^1/_2$ cm erweitert zur Aufnahme der Elektroden aus Cadmiumdraht. Durch

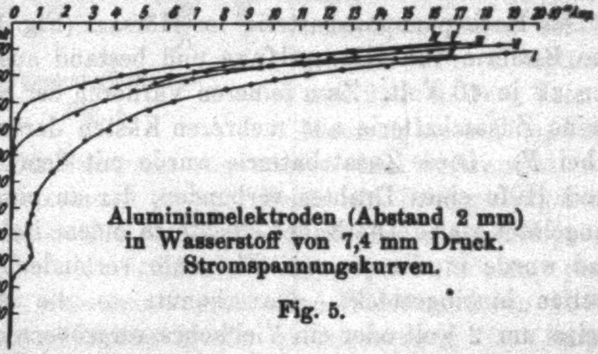
verschiedene Wahl der Weite und Länge der Kapillaren wurden verschieden große Widerstände hergestellt von der Größenordnung $10^8$—$10^9$ Ohm. Die Enden jeder Röhre wurden mit Paraffin geschlossen und die ganze Röhre wurde mit Paraffin überzogen, um Elektrizitätsleitung in der Oberflächenhaut des Glases zu verhindern. Zur Ladung der Elektrometernadel diente eine Zamboni-Säule. Das Stromelektrometer wurde so geeicht, daß bei größeren Strömen, also bei kleinerem Widerstand im Nebenschluß, der Ausschlag des Elektrometers direkt mit dem des Galvanometers verglichen wurde. Bei kleineren Strömen wurde derselbe Strom durch einen großen und einen kleinen Amylalkoholwiderstand hintereinander hindurchgeleitet, das Elektrometer wurde erst neben den kleinen, dann neben den großen Widerstand geschaltet, und so wurden die großen Widerstände auf die kleinen reduziert. Ich ging bis zu einer Empfindlichkeit von $3{,}1 \cdot 10^{-12}$ Amp. pro Skalenteil. Bei den Versuchen lagen beide Strommeßinstrumente immer hintereinander. Bei stärkeren Strömen wurde das Elektrometer kurz geschlossen und nur mit dem Galvanometer gemessen. Zeitweilig wurde zwischen dem Galvanometer und dem Erdungspunkt noch ein Telefon eingeschaltet (Fig. 1 bei *T*).

6. Die Hochspannungsbatterie im Hörsaal (Fig. 1 bei *A*) war eine Batterie von Klingelfuss und bestand aus 24 Abteilungen zu je 40 Volt. Zum feineren Variieren der Spannung diente eine Zusatzbatterie aus mehreren Kästen derselben Art (Fig. 1 bei *F*). Diese Zusatzbatterie wurde mit dem Erdungspunkt mit Hilfe eines Drahtes verbunden, der an einer Stopfnadel angelötet war. Die Nadel steckte in einem isolierenden Griff und wurde in die je zwei Elemente verbindenden Bleiblechstreifen hineingesteckt. Man konnte so die Spannung stufenweise um 2 Volt oder ein Vielfaches vergrößern oder verkleinern. Um zu verhindern, daß beim Zu- oder Abschalten von Elementen der Strom unterbrochen wurde, benutzte ich zwei Nadeln, von denen die eine durch einen Wasserwiderstand, die andere metallisch mit der Erde verbunden war. Die beiden Nadeln steckten im allgemeinen an derselben Stelle. Wollte man die Spannung ändern, so zog man die metallisch verbundene Nadel heraus und steckte sie an die neue Stelle. Während die Nadel herausgenommen war, war der Strom durch

die Nadel mit dem Wasserwiderstand geschlossen und blieb bei dieser Vorsichtsmaßregel ungeändert. Sobald aber die Nadel an die neue Stelle gesetzt wurde, lag die neue Spannung an dem Entladungsgefäß, weil natürlich das Potential der Erde an der Stelle eintrat, die mit dem Erdungspunkt kurz geschlossen war. Man zog darauf die zweite Nadel nach, so daß beide wieder an derselben Stelle steckten. Als bei späteren Versuchen eine langsame Änderung der Spannung sich als notwendig erwies, wurde ein größerer Akkumulator hinzugeschaltet, der durch einen Widerstand geschlossen war. Auf dem Widerstand befand sich ein Gleitkontakt, der mit dem Erdungspunkt verbunden war. Durch Verschieben dieses Gleitkontaktes konnte man die Spannung kontinuierlich ändern.

### Versuche mit Aluminiumelektroden in Wasserstoff.

7. Die ersten Untersuchungen wurden mit Aluminiumelektroden in Wasserstoff gemacht. Der Druck im Entladungsgefäß war konstant = 7,4 mm. Bei niedriger Spannung war kein wahrnehmbarer Strom vorhanden, erst bei 386 Volt trat ein merkbarer Strom auf, der dann bei jeder Vergrößerung der Spannung um 2 Volt stark anstieg (Fig. 5 Kurve *I*). Dabei zeigte sich eine sehr charakteristische Erscheinung. Sobald man 2 Volt hinzuschaltete, trat ein Stromstoß ein, das Elektrometer schlug über mehrere Hundert Skalenteile aus. Der Strom ging dann langsam zurück und stellte sich nach einigen Minuten, bei stärkeren Strömen schneller als bei schwächeren, auf einen nahezu konstanten Wert ein. Fig. 6 stellt den zeitlichen Ablauf des Stromes bei verschiedenen Spannungen dar. Eine Wiederholung des Stoßes trat bei niedrigen Spannungen

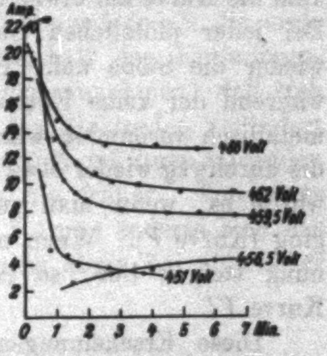


Aluminiumelektroden (Abstand 2 mm) in Wasserstoff von 7,4 mm Druck. Stromspannungskurven.

Fig. 5.

auch nach langer Zeit nicht ein. Bei Aufnahme der durch Fig. 5 dargestellten Kurven wurde jedesmal nach 3 Minuten abgelesen. Bei kleineren Strömen war der Ausschlag nach 3 Minuten allerdings noch lange nicht konstant geworden, deshalb zeigt der Anfang der untersten Kurve in Fig. 5 regellose Schwankungen. Das Auftreten des anfänglichen Stromstoßes mit darauffolgender nahezu konstanter Einstellung des Instrumentes wurde bis etwa 470 Volt und $5 \cdot 10^{-9}$ Amp. immer wieder beobachtet.

Mit dem Auge war von Strömen von der Größenordnung $5 \cdot 10^{-10}$ an in völlig verdunkeltem Zimmer erst nach längerer Zeit bei schiefem Aufblicken (Stäbchensehen) zwischen den Elektroden ein schwaches Leuchten zu erkennen, das die ganzen Elektroden bedeckte und bei größeren Strömen intensiver wurde. Die Stöße selbst waren als ein Lichtblitz zwischen zwei Punkten der Elektroden, die bei jedem Stoß verschieden waren, zu erkennen. Um den Lichtblitz herum war ein helleres Leuchten bemerkbar, das nach dem Rande der Elektroden zu an Intensität abnahm. Der Lichtblitz war so hell, daß man ihn auch, wenn nicht völlig verdunkelt war, sehen konnte.



Aluminiumelektroden in Wasserstoff von 7,4 mm Druck. Strombeginn bei Änderung der Spannung um 2 Volt

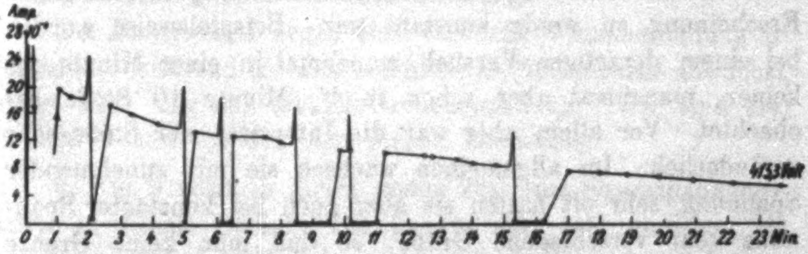
Fig. 6.

Man bekam den Stoß auch bei konstanter Spannung, wenn man gegen das Entladungsgefäß schlug. Vielleicht ist diese Erscheinung dadurch zu erklären, daß beim Erschüttern des Gefäßes die Zuleitungsdrähte in elastische Schwingungen kommen, wobei die Elektroden einander zeitweise etwas genähert werden. Eine Näherung von 0,01 mm ruft eine ebenso große Feldverstärkung hervor wie eine Erhöhung der Spannung um etwas mehr als 2 Volt bei unverändertem Abstand. Durch diese Vergrößerung der Feldstärke könnte die Entladung hervorgebracht sein.

Nachdem ich bei steigender Spannung die Stromspannungskurve *I* (Fig. 5) bis $19 \cdot 10^{-10}$ Amp. aufgenommen hatte, ging ich stufenweise wieder zurück. Es zeigte sich dann eine Art Hysteresis: Die Spannung bei einem bestimmten Wert des Stromes war beim Zurückgehen größer als beim Hinaufgehen. Kurve *II*, Fig. 5, zeigt diese Erscheinung. Sehr bemerkenswert ist, daß man beim plötzlichen Heruntergehen mit der Spannung die Umkehrung der Erscheinung des Stromstoßes bekam, indem nämlich im ersten Augenblick der Strom fast auf Null sank und erst nach einigen Minuten ansteigend seinen konstanten Wert erreichte (Fig. 6 456,5 Volt), der aber geringer war als der Strom bei derselben Spannung bei aufsteigender Kurve. Ging ich dann wieder hinauf, ehe ich auf ganz niedrige Stromstärken gekommen war — in dem durch Kurve *II* dargestellten Versuch ging ich bis $4 \cdot 10^{-10}$ Amp. zurück —, so kam die Kurve auf etwas höhere Spannungen (Kurve *III*, Fig. 5). Bei jeder plötzlichen Steigerung der Spannung traten hier wieder die Stöße auf. Nach einer Pause von $2^1/_2$ Stunden, während der keine Entladung überging und beide Elektroden metallisch verbunden waren, bekam man eine ähnliche Kurve, die durchweg wieder etwa 2 Volt höher lag (Kurve *IV*). Anders wurde es, wenn man zu ganz schwachen Strömen herunterging (Kurve *V*). Wenn man dann nachher wieder die Spannung steigen ließ, so lag die Kurve deutlich etwas tiefer Kurve *VI*.

Diese Erscheinungen lassen sich am besten verstehen, wenn man annimmt, daß sich in der Oberflächenschicht der Metallelektroden starke elektrische Doppelschichten ausbilden, die durch elektrische Ströme im Gase verändert werden. Diese Doppelschichten sind in dem vorher besprochenen Stromspannungsgebiet ausreichend, um die Feldstärke unter die Entladungsfeldstärke herunterzudrücken. Sobald man 2 Volt hinzuschaltet, wird die Entladungsfeldstärke überschritten und die Glimmentladung setzt ein. Diese tötet sich aber selbst, indem der starke Strom eine derartige Vergrößerung der Doppelschichten hervorruft, daß die Feldstärke sofort unter die Entladungsfeldstärke sinkt. Schwache Ströme dagegen setzen die Doppelschichten herab, was man daraus sieht, daß beim plötzlichen Heruntergehen mit der angelegten Spannung sozusagen eine Umkehrung des Stoßes eintritt. Bei der dauernden Stromstärke halten sich offenbar die beiden entgegengesetzten Wirkungen des Stromes auf die Doppelschichten gerade das Gleichgewicht.

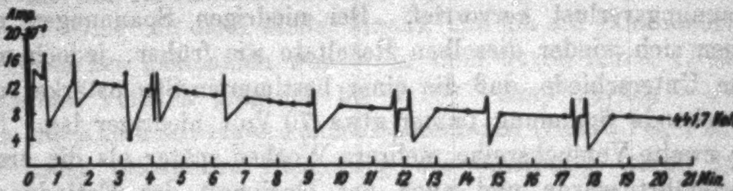
8. Eine zweite Versuchsreihe befaßte sich mit den Erscheinungen bei stärkeren Strömen bis zur Glimmentladung. Der Druck im Entladungsgefäß war derselbe wie in der vorigen Versuchsreihe: $p = 7{,}4$ mm. Um das Entstehen eines Lichtbogens zu verhindern, wurde unmittelbar vor die Elektrode ein Wasserwiderstand gelegt, der bei schwachen Strömen keinen bemerkbaren Einfluß auf die Erscheinungen hatte, bei starken Strömen aber natürlich einen der Stromstärke proportionalen Spannungsverlust hervorrief. Bei niedrigen Spannungen ergaben sich wieder dieselben Resultate wie früher, jedoch mit dem Unterschiede, daß die einer bestimmten Stromstärke entsprechende Spannung immer etwa 70 Volt niedriger lag. Da die zweite Versuchsreihe mehrere Wochen später als die erste ausgeführt wurde und auch der Gasinhalt des Entladungsgefäßes erneuert worden war, darf man annehmen, daß sich in der Zwischenzeit die Oberflächen der Elektroden verändert hatten, und zwar in der Weise, daß die sich auf ihnen bildenden Doppelschichten schwächer ausfielen als früher. Von einer gewissen Stromstärke an (etwa $5 \cdot 10^{-9}$ Amp.) änderte sich das Bild. Dann traten die Stöße nicht mehr allein bei plötzlicher Vergrößerung der elektrischen Spannung ein, sondern sie wiederholten sich auch bei konstanter Spannung von Zeit zu Zeit. Und zwar verlief die Erscheinung so: Der Strom war längere Zeit konstant, begann dann erst langsam, allmählich immer schneller anzuschwellen, häufig unter starken Schwankungen, schließlich setzte plötzlich der Stoß ein. Nach dem Stoß ging der Strom zurück und zwar bis unter den früheren



Stromstöße: Aluminiumelektroden in Wasserstoff von 7,4 mm Druck

Fig. 7.

Wert, nach besonders starken Stößen sogar bis Null. Bald aber begann er wieder zu steigen und erreichte nach etwa 1 Minute die alte Stärke. Ein Beispiel hierfür zeigt die Fig. 7. Unregelmäßige größere und kleinere Stöße folgten erst schneller, dann langsamer aufeinander. Dazwischen sah man einen gleichmäßigen Strom, der nach und nach schwächer wurde, wie dies auch ohne Stöße beobachtet wurde (Fig. 6). In dem in Fig. 7 gebrachten Beispiel ging der Strom im Laufe von 25 Minuten von $20 \cdot 10^{-8}$ auf $5 \cdot 10^{-8}$ Amp. herunter. Ein zweites ganz ähnliches Beispiel von Stromstößen bringt Fig. 8.



**Stromstöße: Aluminiumelektroden in Wasserstoff von 7,4 mm Druck**

**Fig. 8.**

Die Stärke dieser Stöße wurde dadurch festgestellt, daß man das Galvanometer mit Hilfe eines geeichten Kondensators ballistisch eichte. Sie betrug ungefähr $0{,}6$—$1{,}2 \cdot 10^{-8}$ Coulomb. Alle Versuche, die Stöße zu zählen, scheiterten, weil die ganze Erscheinung zu wenig konstant war. Beispielsweise wurden bei einem derartigen Versuch manchmal in einer Minute gar keiner, manchmal aber schon in $^1/_4$ Minute 10 Stöße beobachtet. Vor allem aber war die Intensität der Stöße sehr veränderlich. Im allgemeinen wuchsen sie mit zunehmender Spannung, sehr oft hatten sie aber auch bei konstanter Spannung sehr verschiedene Größe, so daß man keine Grenze zwischen einem richtigen Stoß und einer kleinen Stromschwankung angeben konnte.

Wenn man diese Resultate mit denen von Reiche[1]) vergleicht, so zeigt sich, daß die von mir beobachteten Stöße sehr viel stärker sind. Ferner ist bei meinen Beobachtungen die lange Vorbereitung und Nachwirkung der Stöße sehr charakteristisch, was bei Reiche weniger deutlich hervortritt. Auch haben die Stöße bei Reiche nahezu gleiche Größe und folgen

---

1) E. Reiche, a. a. O., S. 119ff.

ziemlich regelmäßig aufeinander. Während das Elektrodenmetall bei meinen Versuchen Aluminium war, hatte **Reiche** Messingelektroden. Der Hauptunterschied unserer Anordnung ist aber jedenfalls darin zu suchen, daß bei **Reiche** auf den Elektroden eine Fetthaut war, die bei mir fehlte.

Mit weiter wachsender Spannung wurden die Stöße immer häufiger. Neben vielen schwächeren unregelmäßig schwankenden Stößen traten einzelne sehr starke auf, die mit zunehmender Spannung immer intensiver wurden.

Im Telefon hörte man bei den vereinzelten Stößen jedesmal ein Knacken, dem in der Zeit, während der Stoß sich vorbereitete, ein Rauschen vorherging. Auch nach dem Stoß folgte manchmal noch ein Rauschen, das immer schwächer wurde und schließlich ganz aufhörte. Bei hohen Spannungen hörte man ein dauerndes Rascheln, das ab und zu durch ein lautes Knacken übertönt wurde, wenn ein besonders starker Stoß erfolgte.

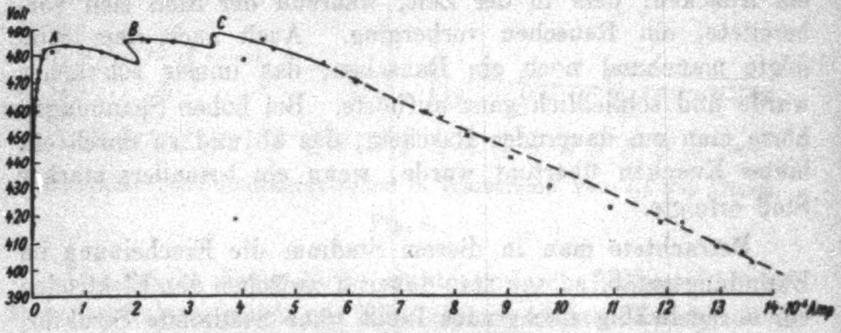
Betrachtete man in diesem Stadium die Erscheinung im Entladungsgefäß, so sah man dauernd zwischen den Elektroden ein unregelmäßig flackerndes Licht ohne bestimmte Struktur, jedoch bei einem besonders starken Stoß jedesmal eine kleine, fadenförmige regelrechte Glimmentladung.

Der Unterschied gegen eine wirkliche Glimmentladung ist folgender: Während die durchschnittliche Stromstärke anwächst, steigt auch zugleich die Elektrodenspannung. Wir sind also in dem Gebiet vor der eigentlichen Entladung.

9. Fig. 9 zeigt in ihrem ersten Teil eine Stromspannungskurve in diesem Gebiet. Die Punkte sind sehr ungenau, da die Stromstärken natürlich nur Durchschnittswerte sind, was auch für die Elektrodenspannung gilt, die infolge des Spannungsverlustes im Wasserwiderstand mit dem Strom stark hin und her schwankt. Jeder der durch einen kleinen Kreis markierten Punkte wurde aufgenommen, nachdem in der Zusatzbatterie (Fig. 1 *F*) jedesmal 2 Volt zugeschaltet war. Bei *A* wurde das Gebiet erreicht, wo die Elektrodenspannung mit weiter steigendem Strom abnahm, obwohl auch hier bei jedem Punkt der Kurve 2 Volt zugeschaltet wurden. Bei *A* fing also die eigentliche Glimmentladung an. Gelegentlich (an den

Stellen *B* und *C*) sprang der Strom jedoch wieder etwas herunter, indem natürlich gleichzeitig die Spannung stieg.

Bei dieser Messungsreihe wurde schließlich noch eine eigentümliche Beobachtung gemacht. Sobald der Strom $5{,}5 \cdot 10^{-5}$ Amp. bei der Elektrodenspannung 475 Volt erreicht war, schwoll er, ohne daß weitere Elemente zugeschaltet wurden, spontan an bis auf etwa $13{,}5 \cdot 10^{-5}$ Amp., indem gleichzeitig die Spannung auf 403 Volt heruntergiug. Da der Vorgang mehrere Minuten dauerte, konnte man ihn am Galvanometer und am Spannungselektrometer gut verfolgen. Allerdings zeigen die (durch Kreuze markierten) beobachteten Punkte wegen den großen Stromschwankungen ziemlich große Abweichungen von der nach dem Ohmschen Gesetz zu erwartenden Geraden. Dieses spontane langsame Anschwellen des Stromes habe ich später nicht wieder beobachtet, obwohl ich den Teil der Kurve, wo mit zunehmendem Strom die Spannung herunterging, noch mehrmals aufgenommen habe.



Aluminiumelektroden in Wasserstoff von 7,4 mm Druck
Beginnen einer regelrechten Glimmentladung

Fig. 9.

Nachdem die regelrechte Glimmentladung eingetreten war, sah man im Entladungsgefäß eine ruhige Lichterscheinung, nur von Zeit zu Zeit traten hellere Lichtblitze auf. An dem ruhigen Licht, das ungefähr $^1/_3$ der Elektrodenoberfläche bedeckte, war jetzt auch deutlich die charakteristische Struktur der Glimmentladung zu erkennen. Im Telefon hörte man auch bei der ruhigen Glimmentladung immer noch ein Rauschen und beim Auftreten der Lichtblitze knackende Geräusche.

Verkleinerte man die Batteriespannung, so ging der Strom zurück, während die Elektrodenspannung wieder auf ein Maximum stieg. Die bei zurückgehender Batteriespannung aufgenommene Kurve lag weit unter der mit steigender Batteriespannung gewonnenen.

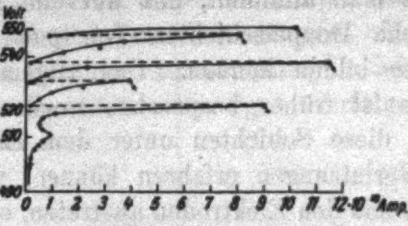
Alle diese Erscheinungen lassen sich im einzelnen nur verstehen, wenn man annimmt, daß auf den Aluminiumelektroden elektrische Doppelschichten von ganz beträchtlichen Spannungen sich bilden können. Das allgemeine Verhalten dieser Schichten ist früher besprochen worden. Wir müssen annehmen, daß diese Schichten unter dem Einfluß stärkerer Ströme leicht Verletzungen erfahren können, vielleicht durch Gasbläschen, die aus den Elektroden austreten, oder auch durch andere Ursachen. Daraus würde sich das plötzliche Auftreten der Stöße, ihre Zunahme bei wachsender Stromstärke und das geschilderte Einsetzen der Glimmentladung am ehesten erklären.

10. Nach diesen Messungen wurden von neuem Beobachtungen bei ganz schwachen Strömen in Wasserstoff von 5,5 mm Druck gemacht. Die Erscheinungen waren ähnlich wie in der ersten Versuchsreihe. Bei jeder Erhöhung der Spannung um 2 Volt setzte sofort ein Stoß ein. Der Strom ging dann langsam zurück und stellte sich nach einiger Zeit auf einen nahezu konstanten Wert ein. Aber offenbar waren die Elektroden durch die Glimmentladung doch stark verändert worden, denn die Stöße wiederholten sich schon bei viel kleineren Strömen als bei den früheren Versuchen. Bei einer Spannung von 399 Volt und einem Strom von $3,1 \cdot 10^{-10}$ Amp. wiederholten sich die Stöße beispielsweise schon alle 5—6 Minuten.

### Versuche mit Aluminiumelektroden in Luft.

11. Die Erscheinungen bei Entladung in Luft waren im wesentlichen dieselben wie im Wasserstoff. Bei niedrigen Spannungen konnte man ähnliche Stromspannungskurven aufnehmen, allerdings lagen entsprechende Spannungen 60 bis 100 Volt höher als bei den ersten Versuchen in Wasserstoff. Die Wiederholung der Stöße trat bei Strömen von $5 \cdot 10^{-10}$ Amp. an aufwärts ein. Auffällig war bei den Versuchen mit der Luftfüllung nur, daß nach einem starken Stoß eine lange Pause

einzutreten pflegte, während der kein bemerkbarer Strom mehr überging. Wenn bei den Versuchen mit kleinen Strömen der Punkt erreicht war, wo der zweite Stoß einsetzte, war der zweite Stoß meist sehr viel stärker als der erste. Dann ging der Strom auf Null zurück und entwickelte sich überhaupt nicht wieder (Fig. 10). Man mußte nun mit der Spannung mehrere Volt hinaufgehen, um wieder einen meßbaren Strom zu erhalten, bis schließlich bei genügender Stromstärke wieder der starke Stoß kam und das Spiel von neuem begann. Schließlich wurde bei genügend hoher Spannung dann aber doch ein Punkt (550 Volt) erreicht, wo sich ein Stoß nach dem anderen entwickelte. Die Erscheinungen liefen dann bei weiterer Steigerung der Spannung ebenso ab wie im Wasserstoff.



**Aluminiumelektroden (Abstand 2 mm) in Luft von 7,4 mm Druck**
**Stromspannungskurven**

**Fig. 10.**

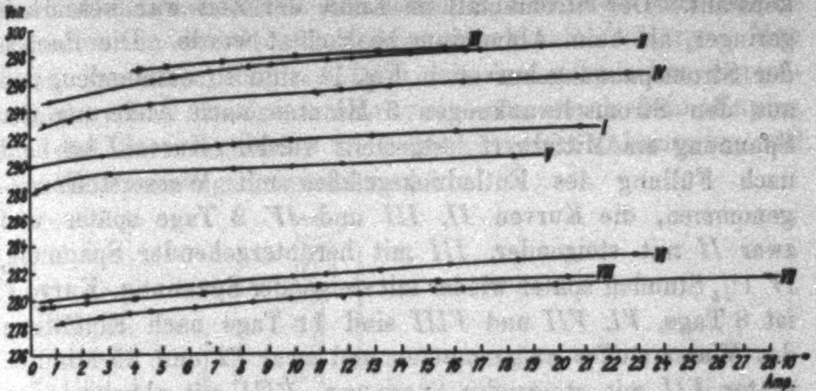
Aus der Ähnlichkeit mit den früher erhaltenen Resultaten geht hervor, daß die Art der Erscheinungen weniger vom Gase als von der Beschaffenheit der Elektrodenoberflächen abhängt.

Als die Elektroden herausgenommen waren, zeigte sich an der Stelle, wo die Entladung übergegangen war, ein dunkler Fleck, der von Interferenzringen über die ganze Elektrodenoberfläche hin umgeben war.

### Versuche mit Elektroden aus Kupfer, Stahl und Silber.

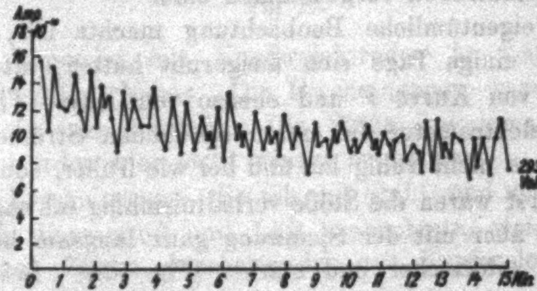
12. Mit Kupferelektroden wurden in Wasserstoff von 6,8 mm Druck Versuche angestellt. Dabei war kein Wasserwiderstand vorgeschaltet. Das Bild, was sich ergab, war von dem mit Aluminiumelektroden erhaltenen recht verschieden. Wenn das Gebiet der Stoßionisierung erreicht war, rief das Zuschalten von 2 Volt eine sehr starke Steigerung des Stromes hervor, die nicht wie beim Aluminium wieder zurückging. Es wurde

deswegen die im Abschnitt 6 beschriebene Vorrichtung zur allmählichen Vergrößerung der Spannung benutzt, um Stromspannungskurven aufnehmen zu können. Bei der allmählichen Steigerung der Spannung waren keine Anfangsstöße zu beobachten, wie ich sie bei der stufenweisen Steigerung bei Aluminiumelektroden stets bekommen hatte. Ein weiterer sehr auffälliger Unterschied bestand darin, daß sich das Strommeßinstrument nicht wie bei Aluminiumelektroden einigermaßen ruhig einstellte, sondern daß es fortwährend ziemlich stark hin und her schwankte. Ein Bild dieser Stromschwankungen während einiger Minuten ist in Fig. 12 gegeben. Ihre Größe



Kupferelektroden (Abstand 2 mm) in Wasserstoff von 6,8 mm Druck
Stromspannungskurven

Fig. 11.



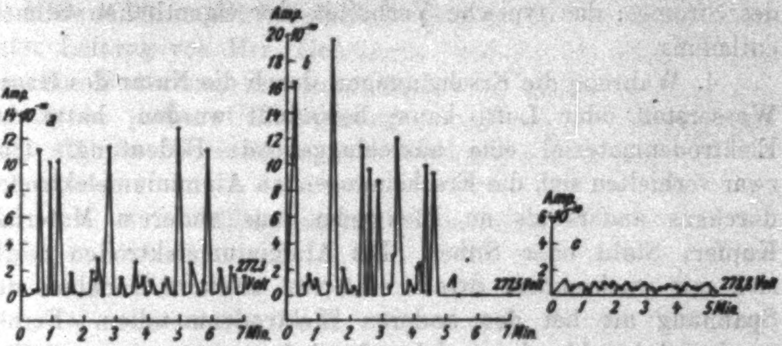
Kupferelektroden in Wasserstoff von 6,8 mm Druck
Stromschwankungen

Fig. 12.

nahm schätzungsweise ungefähr in demselben Verhältnis zu wie der Wert der mittleren Stromstärke. Dabei war die Elektrodenspannung, da ja kein Widerstand vorgeschaltet war, ganz konstant. Der Stromabfall im Laufe der Zeit war wesentlich geringer, als beim Aluminium beobachtet wurde. Die Punkte der Stromspannungskurven in Fig. 11 sind so entstanden, daß aus den Stromschwankungen 3 Minuten nach Änderung der Spannung ein Mittelwert festgestellt wurde. Kurve *I* ist bald nach Füllung des Entladungsgefäßes mit Wasserstoff aufgenommen, die Kurven *II*, *III* und *IV* 2 Tage später und zwar *II* mit steigender, *III* mit heruntergehender Spannung, *IV* $1^1/_4$ Stunden später wieder mit steigender Spannung. Kurve *V* ist 8 Tage, *VI*, *VII* und *VIII* sind 11 Tage nach Einfüllung des Wasserstoffes aufgenommen und zwar *VI* und 25 Minuten später *VII* mit steigender Spannung, *VIII* mit abnehmender. Diese Kurven zeigen dieselbe Hysteresis, die auch beim Aluminium gefunden wurde. Im wesentlichen ist nur der eine Unterschied vorhanden, daß die Kurven viel flacher, die Spannungsunterschiede zwischen den einzelnen Stromstärken also geringer sind. Auch die Differenzen der Spannungen zwischen den einzelnen Kurven erreichen nicht die Werte, die bei den Aluminiumelektroden vorgekommen sind.

Eine eigentümliche Beobachtung machte ich, wenn die Elektroden einige Tage sich ausgeruht hatten, also vor der Aufnahme von Kurve *V* und ebenso von Kurve *VI*. Sobald das Stromelektrometer die ersten schwachen Ströme anzeigte, schwankte es nicht ruhig hin und her wie früher, sondern stoßartig. Zuerst waren die Stöße verhältnismäßig schwach. Wenn man dann aber mit der Spannung ganz langsam höher ging, wurden sie zahlreicher und stärker (Fig. 13a). Bei weiterem Spannungsanstieg folgten sie dicht aufeinander, bis sie, ohne daß die Spannung geändert wurde, plötzlich verschwunden waren (Fig. 13b bei A). Bei weiterem Höhergehen mit der Spannung traten dann die Stromschwankungen ohne eigentliche Stöße auf wie früher (Fig. 13c). Erst von Strömen von $4 \cdot 10^{-9}$ Amp. an waren wieder Stöße vorhanden, die sich ebenso verhielten wie die mit Aluminiumelektroden bei hohen Spannungen beobachteten. Bei den höheren Spannungen bis zum Einsetzen der eigentlichen Glimmentladung verliefen die Erscheinungen bei Kupferelektroden überhaupt fast ebenso wie bei den Aluminiumelektroden.

Im wesentlichen läßt sich der Unterschied zwischen Kupfer und Aluminium durch verschiedenes Verhalten der Doppelschichten in der Oberflächenhaut der Metalle erklären. Man muß annehmen, daß die Haut mit der elektrischen Doppelschicht beim Aluminium sehr viel fester ist als beim Kupfer, so daß die elektrische Doppelschicht beim Aluminium viel höhere Spannungen annehmen kann.



Kupferelektroden in Wasserstoff von 6,8 mm Druck
Stöße bei sehr kleinen Strömen

Fig. 13.

Die Versuche mit Kupferelektroden in Luft brachten nichts wesentlich Neues. Die Erscheinungen waren denen in Wasserstoff sehr ähnlich. Die Stöße bei ganz schwachen Strömen wurden hier nicht wieder beobachtet.

Die Erscheinungen, die ich mit Stahl- und mit Silberelektroden in Wasserstoff und Luft beobachtete, gleichen in den wesentlichen Zügen durchaus den mit Kupferelektroden gefundenen.

## Zusammenfassung.

1. Die Versuche von **Reiche** über die Erscheinungen, die der eigentlichen Glimmentladung vorhergehen, werden wiederholt unter strengster Vermeidung aller Fettdämpfe. Das Gas wurde mit Hilfe eines seitlich angebrachten Platinblechs mit Polonium ionisiert.

2. **Reiche** erhielt von einer gewissen Stromstärke an ziemlich kleine regelmäßige Stöße, die mit zunehmender Span-

nung immer dichter aufeinander folgten bis zum Einsetzen der typischen Glimmentladung. Bei ähnlichen Stromstärken beobachtete ich zwar auch Stöße, aber sie waren unvergleichlich viel intensiver als bei Reiche und sehr unregelmäßig in Zeitfolge und Größe.

3. Bei wachsender Spannung wurden die Stöße häufiger und intensiver, der Strom zwischen den einzelnen Stößen wuchs ebenfalls an und schwankte stark. Schließlich erreichte die Spannung ein Maximum und fiel dann bei weiterem Wachsen des Stromes: das typische Verhalten der eigentlichen Glimmentladung.

4. Während die Erscheinungen durch die Natur des Gases, Wasserstoff oder Luft, kaum beeinflußt wurden, hatte das Elektrodenmaterial eine ausschlaggebende Bedeutung. Und zwar verhielten sich die Erscheinungen an Aluminiumelektroden durchaus anders als an Elektroden aus anderem Material: Kupfer, Stahl oder Silber. Bei Aluminiumelektroden zeigte sich mit wachsendem Strom eine viel stärkere Zunahme der Spannung als bei den anderen Elektrodenmetallen. Ferner ergab sich bei Aluminiumelektroden jedesmal, wenn man 2 Volt zuschaltete, eine kleine Entladung, die schnell von selbst erlosch und dann in einen ziemlich konstanten Strom überging. Bei den anderen Metallen konnte man Stromspannungskurven nur so erhalten, daß man die Spannung allmählich um Bruchteile von Volt vermehrte, weil bei einer Zunahme der Spannung um 2 Volt der Strom zu stark anschwoll. Hier fehlten dann die bei Aluminium beobachteten anfänglichen Entladungen. Sehr charakteristisch war ferner für die anderen Elektrodenmetalle, daß der Strom bei einer konstanten Spannung andauernd sehr stark hin und her schwankte. In den Stromspannungskurven sind für die Stromstärken nur ungefähre Mittelwerte eingetragen.

5. Wahrscheinlich erklären sich diese Erscheinungen aus dem Verhalten elektrischer Doppelschichten, die sich in der Gashaut der Elektrodenoberflächen ausbilden, und deren Spannung vielleicht auf mehr als 100 Volt steigen kann. Ich nehme an, daß diese elektrischen Doppelschichten durch stärkere Ströme verstärkt werden. Dadurch wird das elektrische Feld im Gasraum weit heruntergesetzt, und infolgedessen zerstört

der Strom sich schließlich selber. Zweitens nehme ich an, daß schwache Ströme umgekehrt die Doppelschichten verkleinern und daß bei einer gewissen Stromstärke gerade eine Art Gleichgewicht eintritt. An der Aluminiumoberfläche scheinen die Doppelschichten fester und dauerhafter zu sein, als an den anderen von mir untersuchten Metallen. Bei diesen schwanken die Spannungen der Doppelschichten bei Stromdurchgang stark hin und her und infolgedessen auch die Stromstärke selber.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt von November 1920 bis März 1923 im Physikalischen Institut der Universität Halle unter Leitung von Hrn. Geheimrat Prof. Dr. G. Mie. Es ist mir ein Bedürfnis, ihm zum Schluß zu danken für die Anregung zu diesen Untersuchungen, sein reges Interesse und seine ständige Unterstützung im Verlaufe der Arbeit.

(Eingegangen 31. März 1924.)

## 4. *Anomalien der accidentellen Doppelbrechung beim Zelluloid;*

### *von Alfred Ramspeck.*

(Bearbeitung der Gießener Dissertation.)

H. Ambronn[1]) berichtet über ein eigenartiges optisches Verhalten gedehnter Zelluloidstreifen. Schwache Dehnung erzeugt positive, normale Doppelbrechung, die nach Aufhören der Dehnung völlig verschwindet. Länger dauernde starke Dehnung (bis 70 Proz.) bewirkt, daß nach dem Aufhören der Dehnung mit gleichzeitiger bleibender Verlängerung des Streifens eine starke negative Doppelbrechung von abnorm großer Dispersion übrig bleibt. Kurz vor dem Kriege hatte Hr. O. Hartmann im physikalischen Institut zu Gießen eine eingehende Untersuchung der elastisch-optischen Eigenschaften des Zelluloids begonnen. Nachdem Hr. Hartmann leider auf dem Felde der Ehre gefallen war, wurde ich von Hrn. Prof. W. König beauftragt, die Untersuchungen fortzusetzen und zugleich das von Hrn. Hartmann hinterlassene reichhaltige Material, das hauptsächlich aus photographischen Aufnahmen, graphischen Darstellungen und einigen flüchtigen Aufzeichnungen bestand, zu sichten und zusammen mit meinen eigenen Untersuchungen zu verarbeiten. Die Ergebnisse beider Untersuchungsreihen sind in der vorliegenden Arbeit kurz zusammengestellt.

*Die Versuchsanordnung:* 1. Die Hartmannsche Anordnung: Durch einen Monochromator einfarbig gemachtes Licht fiel, durch eine Linse parallelstrahlig gemacht, durch ein Nicolsches Prisma auf den gedehnten Zelluloidstreifen, dann auf einen Babinetschen Kompensator, unmittelbar hinter diesem auf einen horizontalen, senkrecht zu den Interferenzstreifen des Kompensators liegenden Spalt, alsdann auf den Analysator und hinter diesem auf eine zweite Linse; diese entwarf ein Bild des Spaltes und der in ihm sichtbaren Interferenzen des Kompensators auf eine senkrecht zum Strahlengang und zum Spaltbilde, also parallel zu der Richtung der Interferenzstreifen durch ein Uhrwerk bewegte photographische Platte. Gleichzeitig mit den Interferenzstreifen wurde eine über den Spalt gelegte Glasskala photographiert, um so die Größe der Streifenverschiebung auf der Platte ermitteln zu können. Außerdem konnte der Spalt durch eine in gleichen Zeitabständen aufleuchtende Glühlampe beleuchtet und so Zeitmarken auf der Platte hergestellt werden. 2. Die von mir benutzte Versuchsanordnung ist im wesentlichen dieselbe, die von W. Köhler[1]) und von O. Reeb[2]) verwendet worden ist. Hier wird eine zwischen Polarisator und Analysator befindliche Bravaissche Quarzdoppelplatte auf dem Spalt eines Spektroskopes abgebildet. Im Spektrum erscheinen eine Anzahl Interferenzstreifen; liegt das Bild der Grenzlinie der beiden Plattenhälften auf der Mitte des Spaltes und sind die beiden Plattenhälften genau gleich dick, so fallen bei genauer Justierung der Platte senkrecht zum Lichtweg die Streifen in der oberen und unteren Hälfte des Spektrums genau übereinander. Wird in den Lichtweg zwischen Polarisator und Analysator der zu dehnende Zelluloidstreifen und ein Soleil-Babinetscher Kompensator eingeschaltet, so rücken beim Dehnen des Zelluloids die Interferenzstreifen oben und unten nach entgegengesetzten Seiten auseinander und können durch Betätigung des Kompensators wieder auf die Anfangslage zurückgeführt werden. Leider stand mir nur ein einfacher Babinetscher, kein Soleil-Babinetscher Kompensator zur Verfügung; ich mußte mir dadurch helfen, daß ich sein Gesichtsfeld bis auf einen feinen Spalt abblendete.

---

[1]) H. Ambronn, Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. Mathem.-Physikal. Kl. 63. S. 249, 402. 1911.

Gedehnt wurden die Zelluloidstreifen in folgender, von Hartmann konstruierter Vorrichtung (Fig. 1): Zwischen zwei vertikalen, starken hölzernen Balken bewegten sich zwei schmiedeeiserne Schienenpaare. Mit Hilfe starker Schrauben

---

1) W. Köhler, Dissertation, Gießen 1921.

2) O. Reeb, Ann. d. Phys. 71. S. 427. 1923.

wurde zwischen jedes Schienenpaar je ein Ende des Zelluloidstreifens eingeklemmt. Das obere Schienenpaar konnte durch Flügelschrauben, die im oberen Querbalken des ganzen Gestelles saßen, gehoben werden; auf das untere konnten mit einer Hebelvorrichtung starke, meßbare Zugkräfte ausgeübt werden. Außerdem war das untere Schienenpaar mit einer Arretiervorrichtung versehen. So war es möglich, die Zelluloidstreifen entweder durch Anhängen von Gewichten oder, nach Arretierung des unteren Balkenpaares, durch Anziehen der oberen Flügelschrauben zu dehnen.

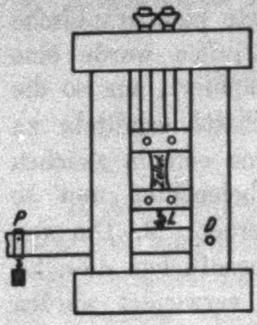


Fig. 1.

Hinsichtlich der genauen Justierung der von mir benutzten Apparatur sei auf die schon erwähnte Abhandlung von O. **Reeb** verwiesen. Eine wesentliche und leider nicht zu korrigierende Fehlerquelle lag aber bei mir in einem Konstruktionsfehler des Kompensators. Die Interferenzstreifen lagen etwas schräg zum Spalt des Kompensators, so daß in der Nullage die Spaltöffnung nicht in ihrer ganzen Länge ausgelöscht erschien, sondern nur in einem breiten, mittleren Teil, der beim Drehen der Kompensatorschraube von unten nach oben oder umgekehrt wanderte. Nur wenn die Trennungslinie der Quarzdoppelplatte in diesen dunklen Teil der Kompensatoröffnung fiel, lagen die Streifen im Spektrum in der Nullage genau übereinander. Kleine Verschiebungen des Lichtweges, die nicht ganz zu vermeiden waren, verursachten daher Veränderungen der Nulleinstellung des Kompensators. Infolgedessen dürften die Fehler der Messungen im ganzen immerhin einige Prozente betragen.

### Das elastische und optische Verhalten im allgemeinen.

Die Dehnung des Zelluloids wurde mit Hilfe eines Kathetometers durch Beobachtung des Abstandes zweier feiner Strichmarken auf dem Zelluloidstreifen gemessen. Fig. 2 und 3 stellen die Ergebnisse zweier Messungsreihen dar, deren eine von **Hartmann**, deren andere von mir ausgeführt worden ist. Als Abszissen sind die Spannungen in Kilogramm auf den

Quadratmillimeter, als Ordinaten die relativen Verlängerungen in Prozenten eingetragen. Man ersieht aus dem Verlauf der Kurven, daß die Elastizitätsgrenze bei einer Belastung von rund 3,5 kg/qmm liegt, was einer Dehnung von etwa 1,5 Proz. entspricht. Der Elastizitätsmodul ergibt sich aus den Messungen i. M. zu 225, bzw. 233, also in guter Übereinstimmung mit dem Werte 230, den P. Rossi angegeben hat.[1])

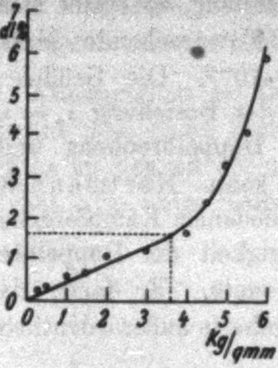


Fig. 2.

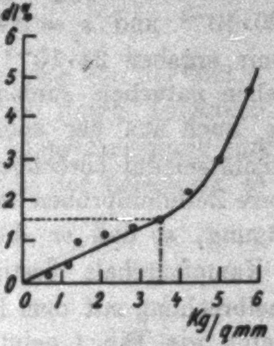


Fig. 3.

**Hartmann** hatte bei den in Fig. 2 wiedergegebenen Messungen gleichzeitig auch die Doppelbrechung gemessen. Fig. 4 und 5 stellen die Ergebnisse dieser Messungen dar. Als Ordinaten sind die aus seinen Messungen berechneten Differenzen der Brechungsexponenten genommen, als Abszissen einmal die Spannungen in kg/qmm, das andere Mal die prozentischen Verlängerungen. Innerhalb der Elastizitätsgrenze zeigt sich

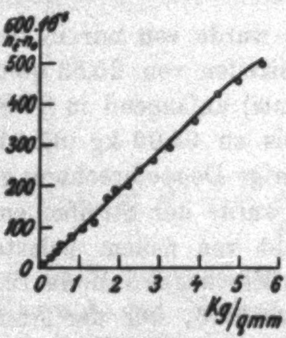


Fig. 4.

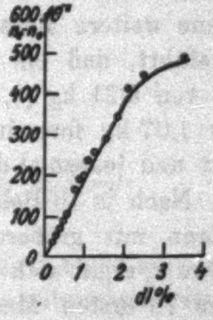


Fig. 5.

---

1) P. Rossi, Rend. di Napoli, Ser. 3, Vol. 16/17, S. 206, 1910/11.

die Doppelbrechung der Dehnung, bzw. der Spannung proportional. Bezeichnet man mit $s$ die spezifische Doppelbrechung, das Verhältnis von $(n_e - n_0)$ zur relativen Verlängerung, mit $s_p$ das Verhältnis von $(n_e - n_0)$ zur Spannung, so ergibt sich i. M. $s = 20 \cdot 10^{-3}$ und $s_p = 9{,}4 \cdot 10^{-5}$. Entsprechende Messungen von mir ergaben $24 \cdot 10^{-3}$ und $9{,}9 \cdot 10^{-5}$. Die Größen $s$ und $s_p$ stehen natürlich zueinander in der Beziehung $s_p = s/E$, so daß $s_p$ auch aus der spezifischen Doppelbrechung und dem Elastizitätsmodul berechnet werden kann. Hartmann standen mehrere Zelluloidproben mit verschiedenem Kampfergehalt zur Verfügung, so daß er die Abhängigkeit der Doppelbrechung vom Kampfergehalt bestimmen konnte. Er fand, daß die Doppelbrechung mit dem Kampfergehalte außerordentlich stark abnimmt, wie Tab. 1 zeigt.

Tabelle 1.

| Kampfergehalt in % | Spez. Doppelbr. $s$ |
|---|---|
| 0 | $46 \cdot 10^{-3}$ |
| 20 | 23 „ |
| 35 | 14 „ |
| 50 | 5 „ |

Die Doppelbrechung ist in allen angegebenen Fällen für Na-Licht bestimmt. Die in Fig. 4 und 5 verzeichneten Werte der Doppelbrechung entsprechen etwa einem Kampfergehalte von 20 Proz.

Eine weitere Messungsreihe wurde von mir in der Weise durchgeführt, daß ein Zelluloidstreifen von 26,33 qmm Querschnitt von 3,21 kg (0,122 kg/qmm) anfangend in 84 Schritten von je 1,07 kg fortschreitend bis zu 93,09 kg (3,54 kg/qmm) belastet und jedesmal die zugehörige Doppelbrechung gemessen wurde. Nach je 10 Belastungen wurde der Streifen entspannt, und dann mit größerem Gewicht von neuem belastet. Der Wert von $s_p$ ergab sich bei diesen Messungen i. M. zu $12{,}7 \cdot 10^{-5}$, aus den 70 ersten Messungen zu 12,3, bei der Annäherung an die Elastizitätsgrenze etwas ansteigend bis zu $14 \cdot 10^{-5}$. Außerdem zeigte sich bei jeder Entspannung remanente Doppelbrechung, die mit der angewandten Spannung zunahm, bei größerer Pause zwischen Entspannung und Neubelastung mit der Zeit aber wieder abnahm, und ferner zeigte sich der Wert der Doppelbrechung nach der Entspannung bei neuer Belastung zunächst etwas kleiner, als er vor der Entspannung gewesen war. In allen diesen Beobachtungen kam der große Einfluß zum Ausdruck, den die Zeit auf die elastischen und optischen Vorgänge im Zelluloid ausübt. Dieser Einfluß wurde nunmehr genauer untersucht.

### Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Zeit.

Dehnt man einen Zelluloidstreifen durch Anhängen eines Gewichtes an den an der unteren Klemmvorrichtung angreifenden Hebel, also unter Konstanthaltung der Belastung, so zeigt sich, daß die Doppelbrechung mit der Zeit zunimmt. In Fig. 6 stellt Kurve I den Verlauf der Doppelbrechung in einem Streifen bei einer Spannung von 4,03 kg/qmm dar, Kurve II den Verlauf in demselben Streifen, nachdem er gerissen und neu eingespannt war, bei einer Spannung von 5,04 kg/qmm. Die Zeit ist dabei in Stunden gemessen. Bei größerer Belastung ist auch die Zunahme der Doppelbrechung größer. In beiden Fällen lag die Spannung jenseits der Elastizitätsgrenze.

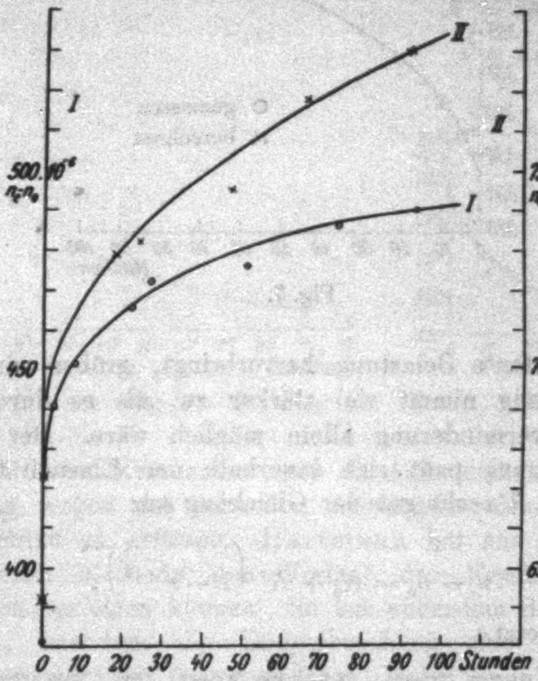


Fig. 6.

Daß die gleiche Erscheinung aber auch innerhalb der Elastizitätsgrenze eintritt, zeigt Fig. 7, bei der die Spannung im Streifen nur 2,97 kg/qmm beträgt. Die Zeit ist hier in Minuten gemessen. Diese Zunahme der Doppelbrechung läßt sich nicht etwa dadurch erklären, daß mit wachsender Dehnung der Querschnitt sich vermindert und daher die Spannung,

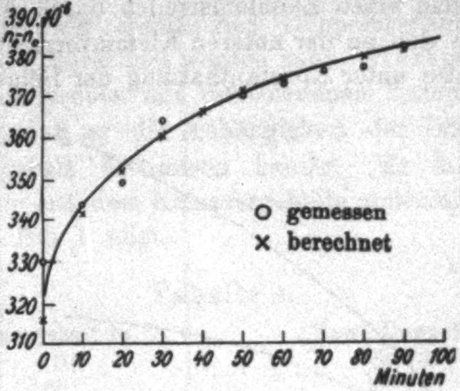


Fig. 7.

die die konstante Belastung hervorbringt, größer wird. Die Doppelbrechung nimmt viel stärker zu, als es durch diese Querschnittsverminderung allein möglich wäre. Der Verlauf der Erscheinung paßt sich innerhalb der Elastizitätsgrenze, also für Fig. 7 recht gut der Gleichung an:

$$n_s - n_0 = N_0 + N'\left(1 - e^{-\frac{t}{T}}\right);$$

wenn man setzt

$$N_0 = 327{,}7 \cdot 10^{-6}; \quad N' = 59 \cdot 10^{-6}, \quad T = 38 \text{ Min.}$$

Läßt man nicht die Belastung, sondern die Dehnung konstant bleiben, indem man nach Arretierung der unteren Klemmvorrichtung die obere Klemmvorrichtung mittels der Flügelschrauben hochzieht, so zeigt die Doppelbrechung das umgekehrte Verhalten. Sie klingt bei konstanter Dehnung mit der Zeit ab und nähert sich asymptotisch einem Grenzwert. Fig. 8 zeigt den Verlauf bei einer Dehnung von 3,3 Proz., also jenseits der Elastizitätsgrenze, Fig. 9 bei einer Dehnung von 0,9 Proz., also innerhalb der Grenze. Ähnlich, wie bei der konstanten Belastung, läßt sich auch hier die Doppelbrechung für den letzten Fall durch die Gleichung

$$n_e - n_0 = N_0 - N'\left(1 - e^{-\frac{t}{T}}\right)$$

darstellen, wenn man in diesem Falle setzt:

$$N_0 = 226{,}5 \cdot 10^{-6},$$
$$N' = 34{,}1 \cdot 10^{-6},$$
$$T = 17{,}9 \text{ Min.}$$

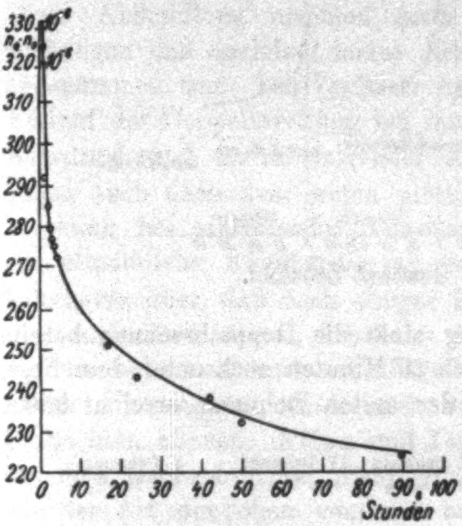


Fig. 8.

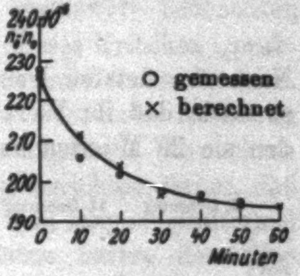


Fig. 9.

Bei diesen Messungen waren die Anfangswerte der Doppelbrechung wegen des schnellen Abklingens der Erscheinung nicht genau zu erfassen. Hartmann hat mit seiner photographischen Methode den Verlauf der Erscheinung nach Sekunden verfolgen können. Er hat außerdem den gedehnten Streifen, nachdem die Doppelbrechung eine Zeitlang abgeklungen war, von neuem gedehnt. Dabei zeigt sich, daß die Abklingung mit jeder neuen Dehnung stärker wird. Fig. 10 stellt diese Hartmannschen Messungen dar; die Zeit ist in Sekunden angegeben. Nach je 20 Minuten wurde neu gedehnt. Die Werte, die die Doppelbrechung nach 20 Minuten erreicht hatte, sind angegeben und als strichpunktierte Linien durch das Diagramm der nächsten Dehnung hindurchgezogen. Die Anzahl der Punkte zwischen den Strichen gibt an, zu der wievielten Dehnung die betreffenden Werte gehören. Man erkennt, daß bei zunehmender Gesamtdehnung die Abklingungskurven immer steiler werden. Um auf denselben Anfangswert zu gelangen, wie er nach der zweiten Dehnung erreicht wurde, ist nach 20 Minuten eine neue Dehnung um 2,4 Proz. nötig.

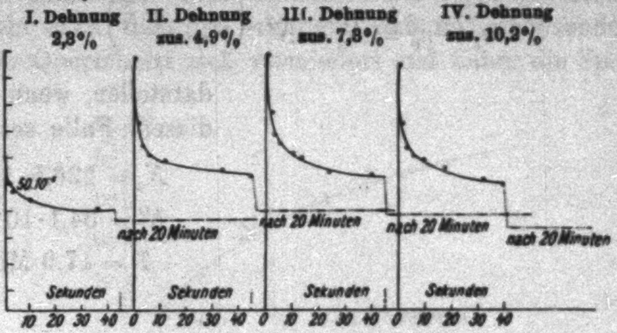


Fig. 10. Gewöhnl. Zelluloid.

Nach der letzten Dehnung sinkt die Doppelbrechung bereits so stark, daß ihr Wert nach 20 Minuten noch unter dem liegt, den sie 20 Minuten nach der ersten Dehnung erreicht hatte.

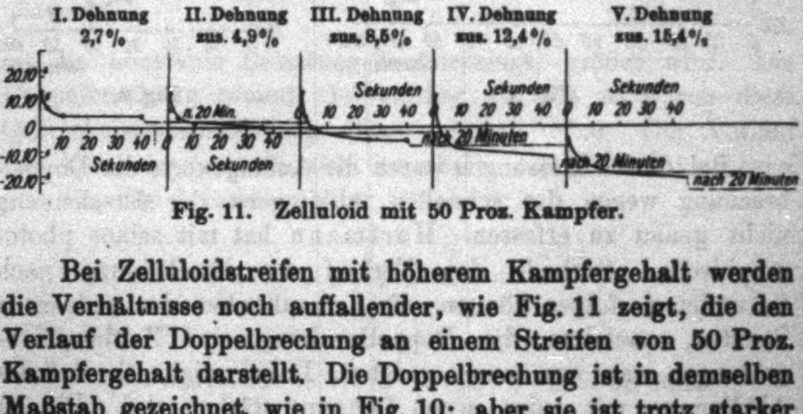


Fig. 11. Zelluloid mit 50 Proz. Kampfer.

Bei Zelluloidstreifen mit höherem Kampfergehalt werden die Verhältnisse noch auffallender, wie Fig. 11 zeigt, die den Verlauf der Doppelbrechung an einem Streifen von 50 Proz. Kampfergehalt darstellt. Die Doppelbrechung ist in demselben Maßstab gezeichnet, wie in Fig. 10; aber sie ist trotz starker Dehnung nicht so groß, wie in dem früheren Falle, infolge der geringen spezifischen Doppelbrechung des kampferreichen Zelluloids. Wieder sieht man, daß die Kurven mit wachsender Gesamtdehnung steiler werden. Aber eines ist vor allem auffallend. Schon nach der zweiten Dehnung ist die Abklingung so stark, daß die Doppelbrechung nach 20 Minuten negativ ist, und am Ende der vierten Dehnung ist sie so weit negativ geworden, daß die fünfte Dehnung nicht mehr im Stande ist, auch nur positive Anfangswerte der Doppelbrechung zu erzeugen. Der Kampfergehalt ist also von ganz außerordentlichem Einfluß auf das optische Verhalten des Zelluloids.

Es sei gestattet, hier einige Bemerkungen über die Arbeit von Filon und Jessop[1]) einzufügen: On the stress-optical Effect in transparent Solids strained beyond the Elastic Limit. Diese Abhandlung erschien nach Abschluß meiner Untersuchungen und nachdem meine Arbeit bereits als Dissertation angenommen war. Die Verfasser haben auch in Zelluloid den Verlauf der Doppelbrechung bei länger andauernder konstanter Belastung und darauf folgender Entlastung beobachtet. Sie haben auch nach dem ersten plötzlichen Anstieg der Doppelbrechung bei eintretender Belastung das weitere „Kriechen", die allmähliche Annäherung an einen Grenzwert beobachtet, behaupten aber, daß nach einiger Zeit dieses Kriechen „praktisch aufgehört" habe. Ich habe das niemals finden können, sondern habe noch nach acht Tage langer konstanter Belastung immer ein weiteres, wenn auch sehr langsames Anwachsen beobachten können. Filon und Jessop berichten ferner, daß sie ihre Beobachtungen nicht durch eine Exponentialformel von der Art der oben von mir benutzten hätten darstellen können, sondern daß sie nach langem Herumprobieren Formeln von dem Typus

$$r = r_0 + p \cdot t^{1/3} + q \cdot t$$

dafür brauchbar gefunden hätten. Ich bemerke dazu, daß die von mir angewandten Exponentialformeln sich bei großen Belastungen auch nicht als ganz ausreichend erwiesen haben, daß sie aber für kleinere Belastungen innerhalb der Elastizitätsgrenze offenbar ganz gut brauchbar sind. Sie haben gegenüber den rein empirischen Formeln der englischen Forscher jedenfalls den Vorzug eines gewissen physikalischen Sinnes; denn sie sagen ja nichts anderes aus, als daß die Geschwindigkeit der Änderung der Doppelbrechung proportional ist dem Abstande des augenblicklichen Wertes der Doppelbrechung von dem angestrebten Grenzwerte. Dabei ist es vielleicht nicht ohne Interesse, zu bemerken, daß die Ge-

---

1) L. N. G. Filon and H. T. Jessop, Proc. Royal Soc. London (A), 101, S. 165—169, 1922.

schwindigkeit der Abnahme bei konstanter Dehnung doppelt so groß ist wie die Geschwindigkeit der Zunahme bei konstanter Belastung.

Es fragt sich schließlich, wie sich die beschriebenen Erscheinungen aus den Ambronnschen Anschauungen über die Zusammensetzung des Zelluloids erklären lassen. Nach Ambronn ist das Zelluloid ein Mischkörper aus Nitrozellulose und eingelagerten Kampferkristallen. Diese letzteren haben negativen Charakter der Doppelbrechung; die Nitrozellulose soll ebenfalls aus ungeordnet gelagerten Kristallelementen, aber von positiver Doppelbrechung bestehen. Die bei elastischer Beanspruchung auftretende Doppelbrechung des Zelluloids soll durch die Drehung der kristallinischen Elemente, die einer Parallelorientierung zustreben, entstehen und ist, da die beiden Komponenten entgegengesetzten Charakter der Doppelbrechung haben, bedingt durch die Differenz der Wirkung der beiden Komponenten. Positive Doppelbrechung entspricht einem Überwiegen des Einflusses der Nitrozellulose, negative einem Überwiegen des Einflusses der Kampferteilchen. Die Nitrozellulose, als Grundstoff des Ganzen, wird die eigentliche Trägerin der elastischen Spannungen sein, und diese werden mit der Richtung der Elemente der Nitrozellulose unmittelbar verknüpft sein. Die zeitlichen Veränderungen der Doppelbrechung und die Erscheinungen der Remanenz zeigen aber, daß man der Nitrozellulose nicht die Eigenschaften eines festen Körpers von vollkommener Elastizität zuschreiben darf. Bei konstanter Dehnung gehen offenbar die inneren Spannungen und mit ihnen die Orientierung der Nitrozelluloseteilchen allmählich zurück. Die Kampferteilchen aber werden, solange innere Spannungen vorhanden sind, von diesen richtende Kräfte erfahren und sich in zunehmendem Maße der Parallelstellung nähern. Daher kann man sich vorstellen, daß bei konstanter Dehnung die Doppelbrechung aus einem doppelten Grunde abnimmt, wegen des Rückganges der Orientierung der Nitrozelluloseteilchen einerseits, wegen der zunehmenden Orientierung der Kampferteilchen andererseits. Werden aber die inneren Spannungen durch konstante Belastung aufrecht erhalten, so nimmt auch in der Nitrozellulose die Orientierung der Teilchen dauernd zu und der positive Einfluß dieser Komponente behält die Oberhand trotz des wachsenden Einflusses der Kampferteilchen, die doch auch in diesem Falle, ebenso wie bei konstanter Dehnung, den richtenden Kräften, die die Grundsubstanz auf sie ausübt, folgen werden. Um zu prüfen, ob diese Erklärung richtig und ausreichend ist, müßten weitere Versuche, namentlich an Zelluloid mit sehr verschiedenem Kampfergehalt, ausgeführt werden. Hinsichtlich anderer Deutungsmöglichkeiten sei auf die weiter unten noch näher zu besprechende Dissertation des Hrn. Dr. Wächtler hingewiesen.

### Dispersion der Doppelbrechung.

Die von mir benutzte Apparatur war vor allem darauf berechnet, die Dispersion der Doppelbrechung zu messen. Es waren im Spektrum fünf Interferenzstreifen gut zu beobachten, die den Wellenlängen

650, 589, 540, 500, 465 $\mu\mu$

entsprechen. Die Verschiebungen ihrer oberen und unteren Hälften gegeneinander, die bei der Dehnung des Zelluloidstreifens auftraten, wurden durch den Kompensator ausgeglichen und aus den dazu erforderlichen Verschiebungen der Kompensatorkeile die Doppelbrechung für jede dieser Wellenlängen berechnet, nachdem einerseits die Verschiebungen des Kompensators, die einer ganzen Wellenlänge Gangunterschied entsprachen, festgestellt waren — sie betrugen für die genannten Wellenlängen

711, 641, 581, 535, 493 Skalenteile

am Kompensator — und andererseits die Dicke des Zelluloidstreifens mit einer Mikrometerschraube gemessen war. Bei stärkeren Dehnungen mußte die Verminderung der Dicke durch die Querkontraktion in Rechnung gestellt werden, wobei für das Verhältnis von Querkontraktion zu Längsdilatation der von Rossi am Zelluloid gefundene Wert 0,4 benutzt wurde. Doch kommt es hier ja nicht so sehr auf die absoluten Werte der Doppelbrechung, als auf ihre Unterschiede für die verschiedenen Wellenlängen an. So wurde bei der auf S. 726 erwähnten Messungsreihe mit schrittweis steigender Belastung die Doppelbrechung für alle fünf Wellenlängen gemessen. Für die niederen Belastungen, bis zu etwa 2 kg/qmm waren die Kompensatoreinstellungen für alle Farben gleich, von da an nahmen die Kompensatorverschiebungen vom Rot nach dem

Blau hin ab. Rechnet man hieraus die Differenzen der Brechungsexponenten $n_e - n_0$ für die verschiedenen Wellenlängen aus, so ergibt sich für die geringeren Belastungen eine schwache Zunahme dieser Werte vom Rot zum Blau, für die höheren Belastungen eine schwache Abnahme. So betrugen die Werte der $n_e - n_0$ für die angegebenen 5 Wellenlängen

bei 2 kg/qmm 249, 251, 253, 255, $257 \cdot 10^{-6}$
bei 3,42 kg/qmm 458, 455, 451, 446, $446 \cdot 10^{-6}$.

Verwendet man zur Charakterisierung der Dispersion nach Ambronn das Verhältnis $(n_e - n_0)_v/(n_e - n_0)_r$, und nimmt für den ersten Wert den für die Wellenlänge 465 $\mu\mu$, für den zweiten den für 650 $\mu\mu$, so ergibt sich für dieses Verhältnis, das wir mit $\nu$ bezeichnen wollen, im ersten Falle 1,03, im zweiten Falle 0,97. Wir wollen den ersten Fall als aufrechte, den zweiten als umgekehrte Dispersion bezeichnen. Dasselbe Verhalten zeigte das Zelluloid bei den auf S. 727 beschriebenen Versuchen über die zeitliche Änderung der Doppelbrechung (Fig. 6, Kurve I). Auch hier war unmittelbar nach dem Anhängen der Belastung die Kompensatorstellung für alle Farben die gleiche, was eine aufrechte Dispersion vom Werte $\nu = 1{,}03$ bedeuten würde. Bei der zeitlichen Zunahme der Doppelbrechung dagegen trat eine allmähliche Abnahme der Kompensatorverschiebungen vom Rot zum Blau hin ein; $\nu$ ging für die ersten 20 Stunden der Beobachtung auf 1,00 herunter und im späteren Verlauf trat umgekehrte Dispersion bis zum Betrag $\nu = 0{,}98$ ein. Als aber derselbe Streifen von neuem eingespannt und stärker belastet wurde (Fig. 6, Kurve II), trat von vornherein umgekehrte Dispersion vom Betrage $\nu = 0{,}98$ auf, die weiterhin allmählich zunahm bis zum Betrage $\nu = 0{,}927$. Bei der in Fig. 8 dargestellten Versuchsreihe mit konstanter Dehnung konnten die ersten Werte wegen des sehr schnellen Abklingens nicht beobachtet werden; nach einer halben Stunde war aber die Dispersion unzweifelhaft umgekehrt vom Betrage $\nu = 0{,}92$ und blieb so bis zum Schluß der Beobachtungsreihe, wo $\nu = 0{,}89$ gemessen wurde. In allen diesen Fällen trat die umgekehrte Dispersion in der Nähe und bei Überschreitung der Elastizitätsgrenze auf. Bei den in Fig. 9 dargestellten Messungen, die sich innerhalb der Elastizitätsgrenze bewegen, waren die Kompensatorstellungen für alle Farben gleich, was auf eine aufrechte Dispersion vom Betrage 1,03 schließen lassen würde.

Es bedarf aber vielleicht einer Erörterung darüber, mit welcher Sicherheit die angewandte Methode den Charakter der Dispersion zu beurteilen gestattet. Es seien mit Ambronn[1]) die Unterschiede der Brechungsexponenten für $\lambda_r = 650$ mit $\varepsilon_r$, für $\lambda_v = 465$ mit $\varepsilon_v$, die entsprechenden Kompensatorverschiebungen mit $\gamma_r$ und $\gamma_v$, die eine ganze Wellenlänge Gangunterschied kompensierenden Verschiebungen mit $g_r$ und $g_v$ bezeichnet. Dann ist, wenn noch $d$ die Dicke des Zelluloidstreifens bedeutet,

$$\gamma_r - \gamma_v = d\left(\frac{g_r}{\lambda_r}\varepsilon_r - \frac{g_v}{\lambda_v}\varepsilon_v\right) \cdot$$

Der Übergang von der aufrechten zur umgekehrten Dispersion ist durch die Bedingung $\varepsilon_r = \varepsilon_v$ gegeben. Bezeichnen wir diesen kritischen Wert von $\varepsilon$ mit $\bar{\varepsilon}$, so ist der ihm entsprechende Unterschied der Kompensatorverschiebungen

$$\gamma_r - \gamma_v = d\left(\frac{g_r}{\lambda_r} - \frac{g_v}{\lambda_v}\right)\bar{\varepsilon} = 0{,}0336 \cdot d \cdot \bar{\varepsilon} \cdot 10^{+6},$$

wenn man die auf S. 733 gegebenen Werte für $\lambda$ und $g$ einsetzt und $d$ in mm gemessen denkt. Für den ersten der oben besprochenen Fälle war bei 2 kg/qmm Spannung der Wert von $\varepsilon$ rund $250 \cdot 10^{-6}$. Die Dicke des Streifens betrug 2 mm. Wäre für diesen Fall $\nu = 1$, so müßte also $\gamma_r = \gamma_v + 16{,}8$, d. h. die Kompensatorverschiebung müßte für Rot um etwa 17 Skalenteile größer sein als für Blau. Wäre die Dispersion schon hier umgekehrt, so müßte der Unterschied noch größer sein. Tatsächlich beobachtet wurde $\gamma_r = \gamma_v = 550$ mit einer Genauigkeit der Einstellung, die sich i. M. auf 1 Proz. schätzen läßt. Danach dürfte die aufrechte Dispersion für die anfänglichen Dehnungen wohl als wirklich vorhanden anzusehen sein.[2])

Die Möglichkeit so schwacher und in ihrem Charakter veränderlicher Dispersionen scheint mir mit den Ambronnschen Anschauungen und den von ihm an dem oben genannten

---

[1]) H. Ambronn, Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. Math.-Phys. Kl. 63. S. 405.

[2]) Vgl. hierzu die Bemerkungen von F. Pockels gegen L. N. G. Filon in Ann. d. Phys. 11. S. 651. 1903.

Orte aufgestellten Mischungsregeln durchaus vereinbar zu sein. Bezeichnen wir mit Ambronn durch $a:b$ das Mischungsverhältnis der beiden Komponenten, aus denen das Zelluloid besteht, mit $\varepsilon'$ und $\varepsilon''$ ihre Doppelbrechungen, und setzen wir $a \cdot \varepsilon_r' / b \cdot \varepsilon_r'' = \varkappa$, so ist die Doppelbrechung des Zelluloids für rotes Licht gegeben durch

$$\varepsilon_r = \frac{a \cdot \varepsilon_r' + b\, \varepsilon_r''}{a+b} = \frac{b}{a+b}\, \varepsilon_r'' (1+\varkappa),$$

die Dispersion aber durch

$$\nu = \frac{\nu'' + \varkappa \nu'}{1+\varkappa} .$$

Da für den Kampfer $\varepsilon''$ negativ, für die Grundsubstanz $\varepsilon'$ positiv anzunehmen ist, so ist auch $\varkappa$ negativ. Daher ist die Doppelbrechung $\varepsilon$ nur so lange positiv, als der absolute Wert von $\varkappa$ größer als 1 ist. Dabei kann aber sehr wohl $\nu$ größer, gleich oder kleiner als 1 sein; denn $\nu$ wird gleich 1, wenn der absolute Wert von $\varkappa = \frac{\nu'' - 1}{\nu' - 1}$ ist. Also würden die Beobachtungen zu erklären sein unter der Annahme, daß die Dispersion der künstlichen Doppelbrechung der Grundsubstanz kleiner als die der Doppelbrechung des Kampfers wäre.

Um einen Beweis dafür zu haben, daß der beobachtete Verlauf der Erscheinungen für das Zelluloid im besonderen charakteristisch ist, wurden die gleichen Messungen über die zeitliche Änderung und die Dispersion der Doppelbrechung an trockenen (nicht gequollenen) Gelatinefolien ausgeführt. Die Dicke der Folien lag zwischen 0,31 und 0,38 mm, war aber nicht gleichmäßig und nicht genau zu bestimmen. Ich beschränke mich daher, in den folgenden beiden Tabellen nur die Werte von $d \cdot (n_s - n_0)$ anzugeben, Die Zeit ist in Stunden gerechnet.

Der zeitliche Verlauf, die Zunahme bei konstanter Belastung, die Abnahme bei konstanter Dehnung, ist ganz ähnlich dem Verlauf beim Zelluloid. Aber die Dispersion ist unter allen Umständen und von Anfang an ausgesprochen aufrecht, in solchem Maße, daß die Kompensatorverschiebungen niemals auch nur gleich waren, sondern immer vom roten nach dem blauen Ende des Spektrums hin zunahmen. Die Dispersion war also hier größer als die der Doppelbrechung des Quarzes.

## Tabelle 2.

**Dehnung von Gelatine bei konstanter Spannung.**

| Zeit | $\lambda = 650$ | 589 | 540 | 500 |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,135 | 0,136 | 0,140 | 0,146 |
| 4 | 0,170 | 0,171 | 0,173 | 0,174 |
| 6 | 0,175 | 0,179 | 0,183 | 0,189 |
| 7 | 0,178 | 0,185 | 0,191 | 0,194 |
| 22 | 0,197 | 0,203 | 0,207 | 0,211 |

## Tabelle 3.

**Dehnung von Gelatine bei konstanter Dehnung (0,8 °/₀).**

| Zeit | $\lambda = 650$ | 589 | 540 | 500 |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,255 | 0,263 | 0,269 | 0,275 |
| 4 | 0,228 | 0,235 | 0,242 | 0,248 |
| 6,5 | 0,216 | 0,225 | 0,231 | 0,235 |
| 25 | 0,175 | 0,181 | 0,185 | 0,192 |
| 55 | 0,161 | 0,169 | 0,175 | 0,181 |

Ich muß aber darauf aufmerksam machen, daß Hr. **Reeb** in seiner Arbeit (s. o.) ebenfalls Messungen an einer Gelatinefolie, allerdings einer wesentlich dünneren ($d = 0{,}08$ mm) ausgeführt und ein anderes Ergebnis erhalten hat; denn er gibt an, daß die Kompensatorverschiebungen bei Dehnungen bis zum Zerreißen für alle Farben die gleichen gewesen wären. Danach wäre für die von ihm untersuchte Gelatine die Dispersion der Doppelbrechung wesentlich kleiner, nämlich der des Quarzes entsprechend, gewesen.

Im Gegensatz zu den geringen Dispersionen, die bei meinen Versuchen am Zelluloid auftraten, hat Hr. **Ambronn** bei den von ihm angewandten Dehnungen, die bis 70 Proz. gingen, außerordentlich hohe Dispersionen ($\nu = 1{,}6$) gefunden. Er beobachtete dabei Zelluloidstreifen, die unter Erwärmen dauernd gestreckt waren, also die remanente Doppelbrechung. Um diesen Beobachtungen näher zu kommen, habe ich auch versucht, große Dehnungen dadurch zu erreichen, daß das Zelluloid mit Hilfe der Flügelschrauben an der Dehnungsvorrichtung unter häufigem Entspannen langsam immer stärker gedehnt wurde. So ließen sich Dehnungen bis zu 30 Proz. erreichen, ohne daß das Zelluloid zerriß. Es ergab sich aber bei diesen

Messungen eine Schwierigkeit, die in der von mir benutzten Methode zur Messung der Dispersion begründet war. Sobald nämlich die Gangunterschiede über eine ganze Wellenlänge hinausgehen, läßt sich der wirkliche Gangunterschied nur richtig beurteilen, wenn man das Wandern der Interferenzstreifen verfolgen kann, also nur bei allmählicher Beanspruchung; bei plötzlichen starken Beanspruchungen bleibt man im Ungewissen über die ganzen Vielfachen der Wellenlänge des Gangunterschiedes. Über diese kann man in solchen Fällen nur an keilförmigen Streifen des gedehnten Materiales Aufschluß gewinnen, wie sie Hr. Ambronn früher benutzt hat. Ich mußte daher eine Hilfskraft in Anspruch nehmen, die das Anziehen der Flügelschrauben besorgte, während ich selber das Wandern der Streifen verfolgte. Trotzdem erregte der merkwürdige Verlauf der erzielten Ergebnisse Bedenken gegen die Richtigkeit der Auffassung der Beobachtungen. Nachdem aber Hr. Dr. Wächtler in seiner bei Hrn. Ambronn ausgeführten Untersuchung „über die Beziehungen zwischen Doppelbrechung und Dauerdeformation in einigen Gelen"[1]) einen ganz ähnlichen Verlauf der Erscheinungen beobachtet hat, glaube ich auch von diesem Teil meiner Messungen das Wesentlichste in Kürze mitteilen zu sollen.

### Remanente Doppelbrechung.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß das Zelluloid mit den Flügelschrauben gedehnt und die Verlängerung zwischen den Strichmarken auf dem Streifen mit dem Kathetometer gemessen wurde. Dann wurde entspannt und unmittelbar darauf die remanente Doppelbrechung und danach die remanente Dehnung gemessen. Desgleichen wurde die Dickenänderung gemessen und bei der Berechnung der $n_e - n_0$ berücksichtigt. (Vgl. Tab. 4).

Auch das Abklingen der Doppelbrechung wurde nach der letzten Dehnung beobachtet. Die folgende Tab. 5 gibt die aus den Beobachtungen berechneten Werte.

Die remanente Dehnung ist nach den Zahlen in Tab. 4 augenscheinlich der Überschreitung der Elastizitätsgrenze nahezu proportional. Fig. 12 stellt die Beziehungen zwischen rema-

---

[1]) M. Wächtler, Diss. Jena, 1924.

### Tabelle 4.

| Dehnung vor d. Entsp. % | Überschreitung der Elast.-Grenze % | Remanente Dehnung % | Remanente Doppelbrechung | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | λ = 650 | 589 | 540 | 500 | 465 μμ |
| 1,0 | 0 | 0,0 | 3 | 3 | 3 | 3 | $3 \cdot 10^{-6}$ |
| 3,2 | 1,7 | 1,7 | 25 | 18 | 14 | 12 | 8 |
| 7,0 | 5,5 | 4,1 | 144 | 123 | 110 | 100 | 81 |
| 11,7 | 10,2 | 9,2 | 194 | 175 | 159 | 142 | 117 |
| 14,8 | 13,3 | 12,2 | 309 | 241 | 211 | 179 | 152 |
| 19,5 | 18,0 | 17,0 | 305 | 271 | 245 | 208 | 168 |
| 23,5 | 22,0 | 21,2 | 23 | 17 | 6 | −22 | −48 |
| 30,8 | 29,3 | 27,5 | 34 | 25 | 9 | −23 | −57 |

### Tabelle 5.

| Zeit in Stunden | Remanente Dehnung % | Remanente Doppelbrechung | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | λ = 650 | 589 | 540 | 500 | 465 μμ |
| 0 | 27,5 | 34 | 25 | 9 | −23 | $-57 \cdot 10^{-6}$ |
| 1,5 | 27,0 | 21 | 14 | − 1 | −34 | −72 |
| 5,5 | 26,3 | 10 | 6 | −13 | −38 | −80 |
| 21,0 | 26,0 | −2 | − 8 | −21 | −50 | −89 |
| 70,0 | 26,0 | −9 | −14 | −29 | −51 | −90 |

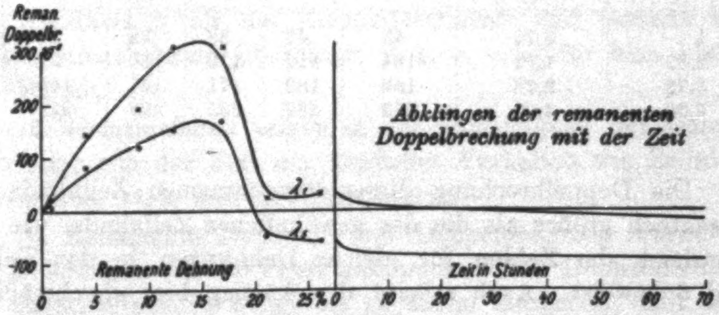


Fig. 12.

nenter Dehnung und remanenter Doppelbrechung graphisch dar. Die Kurven zeigen einen ganz ähnlichen Verlauf wie die Kurven, die Hr. **Wächtler** gefunden hat, den Anstieg der

Doppelbrechung bis zu einem Maximum, dann einen Abfall, der anfangs steiler, allmählich immer schwächer verläuft, außerdem umgekehrte Dispersion, d. h. die Kurve für blau liegt unterhalb der Kurve für rot. Der Unterschied meiner Ergebnisse von denen **Wächtlers** besteht vor allem darin, daß der Abfall bei meinen Kurven sehr steil ist; das Maximum tritt erst bei größeren remanenten Dehnungen ein und ist höher, als bei **Wächtler**; der Übergang in die negative Doppelbrechung erfolgt bei meinen Beobachtungen nur für die kurzen Wellenlängen, für die langen Wellenlängen erst bei der Abklingung, bei **Wächtler** für alle Farben und schon bei Dehnungen, die zwischen 10 und 20 Proz. liegen. Aber alle diese Unterschiede dürften sich wohl ganz einfach darauf zurückführen lassen, daß Hr. **Wächtler** mit einem wesentlich kampferreicheren Zelluloid gearbeitet hat, als ich. Um den Einfluß des Kampfergehaltes auch auf diese Erscheinungen zu studieren, habe ich noch einen Streifen untersucht, dessen Kampfergehalt durch längeres Liegen in Alkohol stark verringert war. Es ergaben sich die Zahlen der Tabelle 6.

Tabelle 6.

| Dehnung vor d. Entsp. % | Remanente Dehnung % | Remanente Doppelbrechung | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\lambda = 650$ | 589 | 540 | 500 | 465 $\mu\mu$ |
| 1 | 0,72 | 45 | 42 | 38 | 32 | $26 \cdot 10^{-6}$ |
| 2,82 | 1,72 | 124 | 115 | 110 | 106 | 91 |
| 3,72 | 2,28 | 189 | 180 | 171 | 161 | 145 |
| 6,00 | 4,00 | 278 | 239 | 235 | 223 | 212 |

Die Doppelbrechung dieses kampferarmen Zelluloids ist wesentlich größer als die des gewöhnlichen Zelluloids, wie ein Vergleich der Zahlen für gleiche Dehnungen in den Tab. 4 und 6 beweist. Auch scheint der Anstieg hier gleichmäßiger zu sein. Die Dispersion ist ebenfalls umgekehrt, aber geringer; wenn man in beiden Tabellen von der ersten, etwas unsicheren Reihe absieht, so liegt der Wert von $\nu$ für die Beobachtungen der Tab. 4 zwischen 0,3 und 0,6, für die Zahlen der Tab. 6 dagegen zwischen 0,73 und 0,78.

## Zusammenfassung.

1. Der Elastizitätsmodul des Zelluloids liegt zwischen 225 und 233 kg/qmm, die Elastizitätsgrenze bei 1,5 Proz. Dehnung, bez. bei einer Spannung von rund 3,5 kg/qmm.

2. Die Doppelbrechung $n_e - n_0$ ist innerhalb der Elastizitätsgrenze der Dehnung bez. der Spannung proportional. Doch hängt ihre Größe ganz vom Kampfergehalt ab; der Wert der spezifischen Doppelbrechung nimmt mit wachsendem Kampfergehalt ab von $46 \cdot 10^{-3}$ beim Gehalt 0 bis $5 \cdot 10^{-3}$ beim Gehalt 50 Proz.

3. Die Doppelbrechung nimmt mit der Zeit bei konstanter Belastung zu, bei konstanter Dehnung ab, anfangs schnell, später immer langsamer. Innerhalb der Elastizitätsgrenze läßt sich die Abhängigkeit von der Zeit durch eine Exponentialformel darstellen. Bei wiederholten konstanten Dehnungen wird die zeitliche Abnahme der Doppelbrechung immer stärker; doch bleibt gewöhnliches Zelluloid dabei positiv doppelbrechend bis zu 10 Proz. Dehnung, während kampferreiches Zelluloid schon nach wiederholter Dehnung auf negative Werte der Doppelbrechung abklingt.

4. Die Dispersion der Doppelbrechung ist in den untersuchten Fällen, die nicht weit über die Elastizitätsgrenze hinausgingen, sehr gering. Sie hat bei schwacher Dehnung aufrechten Charakter, d. h. $n_e - n_0$ für blau größer als für rot, bei Annäherung an die Elastizitätsgrenze und jenseits derselben umgekehrten Charakter, d. h. $n_e - n_0$ für blau kleiner als für rot.

5. Gelatinefolien zeigen in der Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Zeit ein ähnliches Verhalten wie Zelluloid, haben aber stets aufrechte Dispersion.

6. Remanente Dehnung und Doppelbrechung wurde bis zu Dehnungen von 30 Proz. untersucht. Die Doppelbrechung ist zunächst positiv, steigt bis zu einem Maximum, fällt dann anfangs steil, dann langsamer ab, und geht für die kurzen Wellen unmittelbar, für die langen Wellen in der Abklingungsperiode in negative Werte über. Die Dispersion ist umgekehrt. Bei kampferarmem Zelluloid war die remanente Doppelbrechung wesentlich größer, die Dispersion ebenfalls umgekehrt.

Alle diese auffallenden Anomalien des Zelluloids zeigen klar und deutlich, daß das Zelluloid eine vollkommen ungeeignete Substanz ist, um, wie es in letzter Zeit mehrfach geschehen ist,[1]) an Platten aus diesem Material aus der Verteilung der Doppelbrechung bei gegebenen elastischen Beanspruchungen Schlüsse auf die Verteilung der inneren Spannungen zu ziehen.

Gießen, Physikal. Inst. d. Universität, April 1924.

---

1) E. Asch, Ztschr. f. techn. Physik 3. S. 295. 1922; W. Birnbaum, Ztschr. f. techn. Physik 5. S. 148. 1924.

(Eingegangen 19. April 1924.)

# 5. *Die Absorptionsspektren der Elemente der Eisengruppe;*

## *von E. v. Angerer und G. Joos.*

### 1. Einleitung.

Die Bedeutung der Absorptionsspektren für die Erforschung des Atombaues ist von mehreren Forschern bereits eingehend gewürdigt[1]) worden. Es sei deshalb nur kurz auf folgendes hingewiesen: Nach der Bohrschen Theorie wird von einem unangeregten Atom nur Licht derjenigen Frequenz absorbiert, deren $h\nu$ mit dem Energieunterschiede zwischen dem Grundzustand und einem von diesem ohne Verstoß gegen das Auswahlprinzip erreichbaren höheren Quantenzustand übereinstimmt. Kennt man die beiden Terme, deren Differenz die Frequenz einer beobachteten Absorptionslinie ergibt, so kann man — abgesehen von einem unten näher umschriebenen Sonderfall — behaupten, daß der größere derselben zum Grundzustand des Atoms gehört.[2]) Da für die meisten physikalischen und chemischen Erscheinungen nur die Eigenschaften des Grundzustandes in Betracht kommen, ist es besonders wichtig, diesen zu kennen, und der Weg zu seiner Erkenntnis führt über die Untersuchung des Absorptionsspektrums. Gibt dieses nun unter allen Umständen nur die vom Normalzustand ausgehenden Linien? Diese Frage ist nur dann ohne Einschränkung zu bejahen, wenn sich der absorbierende Dampf auf der absoluten Temperatur 0 befindet. Bei höherer Temperatur existieren nach dem Boltzmannschen Prinzip bereits angeregte Atome, und zwar wird das Verhältnis der Zahl der angeregten Atome $n_a$ zu der der unangeregten $n_0$:

$$\frac{n_a}{n_0} = e^{-\frac{(\varepsilon_a - \varepsilon_0)}{kT}}$$

---

1) Z. B. W. Grotrian, Ztschr. f. Phys. 12. S. 218. 1922.

2) Infolge der üblichen Festsetzung des Nullpunktes der Energie gehört der größte Term zum Zustand kleinster Energie.

wenn wir den Energieunterschied der beiden Zustände mit $\varepsilon_a - \varepsilon_0$ bezeichnen. Um eine Vorstellung von der Größe dieses Verhältnisses zu geben, seien in der folgenden Tabelle für verschiedene Temperaturen und Energiedifferenzen (letztere in Voltelektronen ausgedrückt) die Werte von $n_a/n_0$ angegeben:

Tabelle 1.

| $\varepsilon_a - \varepsilon_0$ | $T = 300$ | 1000 | 2000 |
|---|---|---|---|
| 0,01 | 0,68 | 0,89 | 0,94 |
| 0,1 | 0,021 | 0,31 | 0,56 |
| 2 | $2{,}5 \cdot 10^{-34}$ | $0{,}9 \cdot 10^{-10}$ | $0{,}9 \cdot 10^{-5}$ |

Die Energiedifferenz der Komponenten eines komplexen Terms, die sich nur in der inneren Quantenzahl unterscheiden (z. B. der beiden p-Niveaus der Alkalien) ist bei den leichteren Elementen von der Größenordnung 0,01 V.-E., bei Zimmertemperatur sind also bereits die von den energiereicheren Komponenten des Grundzustandes ausgehenden Linien ebenfalls zu erwarten. Dagegen beträgt bei allen bisher untersuchten Elementen der Energieunterschied zweier sich in der azimutalen Quantenzahl unterscheidenden Zustände, d. h. die eigentliche Anregungsspannung, mehr als 1 V.-E. Selbst bei sehr hoher Temperatur sind also nach obiger Tabelle derartig angeregte Niveaus nur in verschwindender Konzentration vorhanden, so daß die von ihnen ausgehenden Spektrallinien in der Absorption fehlen. Man wird daher im allgemeinen als Absorptionslinien nur die von den Komponenten des Grundterms ausgehenden Linien erhalten. Nur in folgendem, bisher nicht beobachteten Fall würden die Absorptionsbeobachtungen zu falschen Schlüssen in bezug auf den Grundzustand führen: Es seien, wie beim Helium, zwei prinzipiell verschiedene Konfigurationstypen vorhanden, die optisch nicht miteinander kombinieren. Ist nun der Energieunterschied zwischen beiden nicht wie bei He groß, sondern von der Größenordnung einiger Hundertstel V.-E., so sind beide Typen bei höherer Temperatur ausgebildet. Fallen nun weiter die vom wahren Grundzustand ausgehenden Linien ganz außerhalb des Bereiches des angewandten Spektrographen, so entgeht dieser Zustand ganz der Beobachtung und man wird, falls die vom anderen Zustand ausgehenden Linien in Absorption beobachtet werden, diesen als Grundzustand des Atoms ansehen.

Abgesehen von diesem ziemlich unwahrscheinlichen Sonderfall, stellt die Absorptionsbeobachtung ein sicheres Mittel dar, um alle vom Grundniveau bzw. dessen Komponenten ausgehenden Linien herauszufinden, was besonders bei linienreichen Spektren von Bedeutung ist. Unter diesem Gesichtspunkt haben wir uns zur Aufgabe gestellt, in den durch ihren Linienreichtum berüchtigten Spektren der ferromagnetischen Elemente die Absorptionslinien zu erforschen. Noch vor Abschluß unserer Untersuchungen am Eisen, deren wichtigstes Ergebnis wir bereits in einer kurzen Notiz in den Naturwissenschaften mitteilten[1], veröffentlichten Gieseler und Grotrian die Resultate ihrer in gleicher Absicht unternommenen Versuche mit Eisen.[2] Da sich diese durchweg mit unseren Messungen deckten, verlegten wir für das Eisen den Schwerpunkt unserer Arbeit ins äußerste Ultraviolett, für das unsere Versuchsanordnung besonders günstig war. Die Untersuchung der Elemente Kobalt und Nickel fiel uns gemäß einer von Hrn. Grotrian in entgegenkommender Weise mit uns durchgeführten Arbeitsteilung im ganzen zugänglichen Spektralgebiet zu.

## 2. Versuchsanordnung.

a) *Lichtquelle:* Es ist bei derartigen Versuchen, wo der zu untersuchende Dampf selbst Licht emittiert, notwendig, daß die Temperatur der Lichtquelle, die das kontinuierliche Spektrum liefert, wesentlich höher ist als die des Dampfes. Wir verwendeten den kondensierten Funken unter Wasser, der bekanntlich[3] ein kontinuierliches Spektrum bis weit ins Ultraviolett liefert. Die benutzte Schaltung (Fig. 1), die wir Hrn. Zenneck verdanken, zeichnete sich durch Betriebssicherheit und Leistungsfähigkeit aus. Von der Sekundärspule eines großen Boasschen Resonanztransformators (primär etwa 50 Volt und 2 Amp.) führten die Leitungen $RR$ einerseits zu der Funkenstrecke $F$ (Magnesiumelektroden von 50 mm Durchmesser, hier benutzte Schlagweite 2 mm), andererseits zu den inneren Belegungen von vier großen Leydener Flaschen

---

[1] Naturwissenschaften 12. S. 140. 1924.

[2] H. Gieseler u. W. Grotrian, Ztsch. f. Phys. 22. S. 245. 1924.

[3] V. Henry, Phys. Ztschr. 14. S. 516. 1913; L. u. E. Bloch, C. R., 174. S. 1456. 1922 u. a.

*CC* von je 10000 cm Kapazität. Die äußeren Belegungen der Flaschen waren durch die Selbstinduktion *L* (Kupferband-Flachspule) miteinander verbunden. Parallel zu dieser lag die Wasserfunkenstrecke *f* (etwa 0,2 mm). Während der Ladeperiode der Flaschen passiert der niederfrequente Strom leicht *L*. Sobald aber bei *F* ein Funken überschlägt, entsteht an den Klemmen von *L* wegen der hohen Frequenz des Entladungsstromes eine beträchtliche Spannung, die sich durch *f* hindurch ausgleicht.

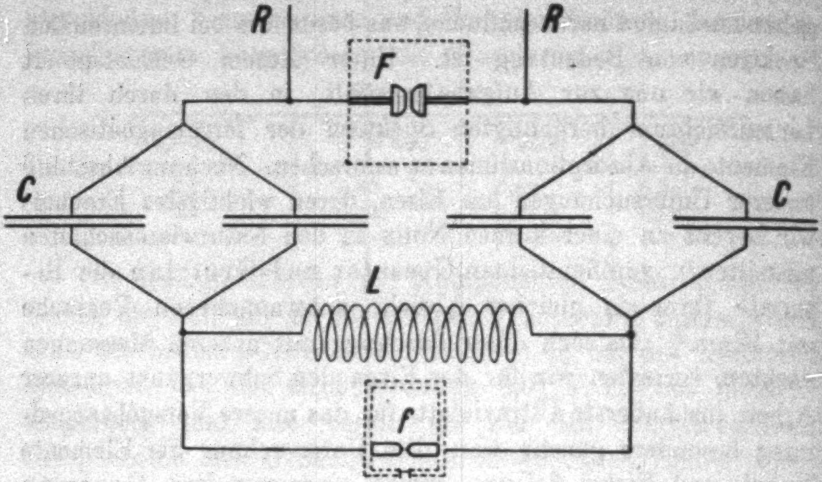


Fig. 1.

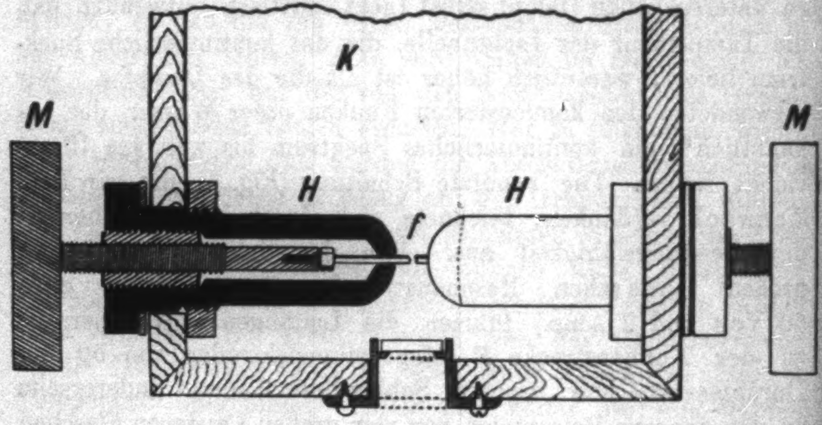


Fig. 2.

Die Elektroden der Wasserfunkenstrecke müssen ziemlich starr konstruiert sein, damit sie durch die heftigen Erschütterungen, denen sie beim Betrieb ausgesetzt sind, nicht deformiert werden, ferner müssen sie wegen des beträchtlichen Abbrandes dauernd nachgestellt werden können; außerdem soll die Isolation der Elektroden möglichst nahe an die Funkenstrecke heranreichen. Die in Fig. 2 im Grundriß gezeichnete Ausführung hat sich gut bewährt. Die Funkenstrecke ist in einem mit Paraffin gedichteten Eichenholztrog *K* eingebaut, der ein Quarzfenster zum Austritt der Strahlung besitzt. Der Funke *f* geht zwischen zwei Aluminiumdrähten von 2 mm Durchmesser über. Mit dem gewöhnlichen, technischen Aluminium erhielten wir ein kräftiges kontinuierliches Spektrum, daß in weiten Bereichen frei von Linien war. Außer den stark verbreiterten, selbstumgekehrten Al-Linien der 1. und 2. Nebenserie erschienen auf den Spektrogrammen die Al-Funkenlinie 2816 sowie einige Fe-Linien in Emission. Bei der Untersuchung von Eisen benutzten wir deshalb Kupferdrähte als Elektroden, die keine Fe-Linien zeigten; unter 2300 Å.-E. traten hier jedoch zahlreiche Cu-Linien teils in Emission, teils in Absorption auf. — Wie aus Fig. 2 ersichtlich, werden diese Aluminiumdrähte von je einer Schraubenspindel (aus Messing) getragen, so daß durch Drehung der Hartgummischeiben *M M* die Funkenstrecke während des Betriebes dem Abbrand entsprechend nachgestellt werden kann. Über die Metallteile sind die Hartgummibuchsen *H H* geschoben, deren Hohlräume mit Vaseline ausgefüllt wurden. Zur Füllung des Troges verwendeten wir Leitungswasser, das, sobald es sich durch zerstäubtes Metall etwas getrübt hatte, erneuert wurde.

b) *Erzeugung der Metalldämpfe.* Bei den Vorversuchen hofften wir, den Eisendampf durch starkes Glühen eines etwa 10 cm langen Eisendrahtes erzeugen zu können, der in einem mit Argon von 0,5 mm Druck gefüllten, beiderseits mit Quarzlinsen verschlossenen Glasrohr axial ausgespannt war. So erhielten wir jedoch nur die Linie Fe 2523 ganz schwach in Absorption, und weitere Versuche, Eisenpulver auf einen Streifen Platinfolie aufzustreuen, der dann zur Weißglut erhitzt wurde, hatten zunächst (aus technischen Gründen) keinen Erfolg. Da uns die Mittel zur Beschaffung eines

Kingschen Kohlerohr-Widerstandsofen[1]) nicht zur Verfügung standen, bauten wir einen kleinen Lichtbogenofen von der Art, wie ihn King vor 20 Jahren verwendet hat.[2])

Unser Ofen ist in Fig. 3 im Aufriß gezeichnet. Er besteht aus einem Kohlerohr *A* (200 mm lang, 20 mm innerer, 30 mm äußerer Durchmesser. Bezugsquelle: Conrady, Nürnberg) und einer Bogenlampenkohle *D* (14 mm Durchmesser).

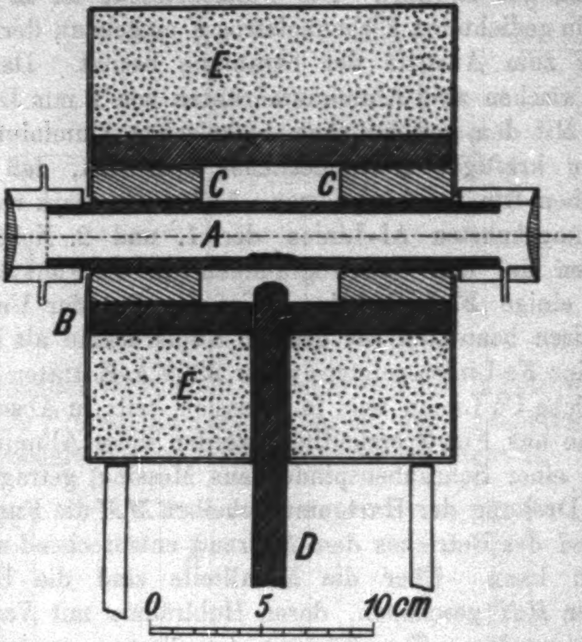


Fig. 3.

*D* ist, unter Zwischenschaltung eines Widerstandes, an den negativen Pol der Stadtleitung (110 Volt) gelegt, *A* mit dem Mittelleiter verbunden. Dann kann durch Berührung ein Lichtbogen zwischen *A* und *D* gezündet werden. *A* ist von dem dickwandigen Kohlerohr *B* (Zylinder eines Bunsenelementes) umschlossen; es wird durch die beiden Tonzylinder *CC*, die mit einer Mischung aus Ton und gebrannter Magnesia (mit

---

1) A. S. King, Contributions of Mt. Wilson solar Obs. 247. S. 354. 1922.

2) A. S. King, Ann. d. Phys. 16. S. 360. 1905.

Wasser angerührt) in *B* eingekittet sind, gehalten. Auf der Mantelfläche und den Stirnseiten wurde *B* mit einem dicken Anstrich von einer Mischung aus Wasserglas und Talkum versehen. Zur weiteren Wärmeisolation ist *B* von zwei Halbzylindern *EE* aus einer porösen, gebrannten Kieselgurmasse („Diatomitschalen“ von Grünzweig & Hartmann, Ludwigshafen) umschlossen; die äußere Bekleidung des Ofens besteht aus Asbestpappe, die nur Öffnungen für das Rohr *A* freiläßt. Beide Öffnungen von *A* sind durch plankonvexe Linsen aus kristallinischem Quarz verschlossen, die mit Siegellack auf hohle, durch strömendes Wasser gekühlte Flanschen aus Messingblech aufgekittet sind. Durch jeden Flansch führt ein enges Röhrchen zu dem Lumen von *A*, durch das Stickstoff oder Argon zu- bzw. abgeleitet werden kann, außerdem wird hier der elektrische Strom zugeführt.

Die Rohre *A* haben trotz ihrer geringen Wandstärke von nur 5 mm eine viel größere Lebensdauer, als man erwarten sollte. Offenbar brennt der Lichtbogen, wie schon King vermutete, in einer sehr sauerstoffarmen Atmosphäre, zumal wenn nach längerem Betrieb auch das Rohr *B* hellglühend geworden ist. Ein Nachschieben der negativen Kohle *D* ist nur selten nötig, und wenn man von Zeit zu Zeit *A* etwas um seine Achse dreht, um dem Bogen eine neue Angriffsstelle zu geben, kann man mehrere Stunden mit einem Rohr arbeiten. Übrigens ist *D* bei dem neueren Modell des Ofens etwas seitlich angebracht, so daß man nach Beendigung einer Versuchsreihe nach dem Herausziehen und Umkehren von *A* den Bogen gegen eine noch unberührte Stelle brennen lassen kann. — Anode und Kathode überziehen sich mit einer mattgrauen, harten Graphitschicht.

Der Ofen wurde mit 5 Amp. angeheizt; dabei machten wir das Rohr zur Kathode, um es zu schonen. Allmählich wurde der Strom bis auf 25—30 Amp. gesteigert. Die heißeste Stelle war nur 1—2 qcm groß. Da unter diesen Umständen von einem Temperaturgleichgewicht keine Rede sein konnte, der Metalldampf vielmehr ständig nach den kühleren Stellen strömte, haben wir keine Temperaturmessungen vorgenommen. Die Temperatur der heißesten Zone schätzen wir auf etwa 2500° (Siedepunkt von Eisen).

Wegen der einfachen Herstellung, der Billigkeit und der Fähigkeit schon $^1/_2$ Stunde nach dem Anheizen sehr hohe Temperaturen zu liefern, eignet sich ein derartiger Ofen sehr gut für ähnliche Untersuchungen. Nachteilig ist, daß der Ofen besonders in der ersten Zeit nach der Herstellung erhebliche Mengen von Dämpfen abgibt, die sich auf den Linsen niederschlagen. Wir haben deshalb die Linsen durch Glimmerplatten geschützt, die durch Schlitze in die Flanschen gesteckt und unmittelbar vor der Aufnahme herausgezogen wurden. Bei Aufnahmen im äußersten Ultraviolett, die bis zu 20 Minuten dauerten, mußte jedoch die Exposition ein- bis zweimal zum Reinigen der Linsen unterbrochen werden.

Das zu untersuchende Metall wurde in die Mitte des Rohres *A* gebracht. Wir verwendeten folgendes Material: Fe: Eisenblech unbekannter Herkunft; Eisenpulver. Ni: Einen zu Blech ausgehämmerten Nickelwürfel. Co: Pulverförmiges Cobaltum puriss. Kahlbaum.

c) *Optik.* Das Licht des Wasserfunkens ging nach Passieren der ersten Linse als paralleles Bündel durch den Ofen und wurde von der zweiten Linse auf dem Spalt des Spektrographen gesammelt. Die Lichtemission der glühenden Dämpfe stört bei dieser Anordnung viel weniger als bei der sonst üblichen Abbildung der Lichtquelle im Ofen. Die Verringerung der Brennweiten (10%) für ultraviolett (2500 Å.-E.) wurde berücksichtigt.

Der Nachweis schwacher Absorptionslinien stellt an den Spektrographen ziemlich hohe Anforderungen; denn da diese Linien sehr scharf sind, der Schwärzungsdefekt des kontinuierlichen Grundes also nur eine (nahezu monochromatische) Wellenlänge betrifft, kann er bei etwas weiterem Spalt und nicht ganz scharfer Einstellung unmerklich klein werden, besonders wenn man nur über mäßige Dispersion verfügt. Dies ist ein wesentlicher Unterschied gegenüber schwachen Emissionslinien, auf den z. B. kürzlich W. Schütz[1]) hingewiesen hat. — Wir benutzten einen Steinheilschen Quarzspektrographen mit einem Prisma, der nach der Vorschrift von P. P. Koch justiert worden war. Die Platten ($6^1/_2 \times 18$ cm) wurden etwas durch-

---

1) W. Schütz, Phys. Ztschr. 24. S. 459. 1923.

gebogen (Pfeilhöhe 0,7 mm). Bei einer Spaltweite von nur 0,007 mm und einer Abblendung des Kameraobjektives auf etwa F : 12 waren die Spektren von vorzüglicher Schärfe. Sehr gute Ergebnisse hatten wir mit den wohlfeilen „Eisenberger Reformplatten“, die im Ultraviolett empfindlicher als z. B. Agfa Extra-Rapid-Platten sind und sich durch Klarheit und feines Korn auszeichnen. Für 2300—2100 Å.-E. kamen selbstangefertigte Schumannplatten (mit doppelter Konzentration der Emulsion)[1]) zur Verwendung.

Die Dispersion des Spektrographen betrug bei 3000 Å. 15, bei 2000 Å.-E. 4,4 Å.-E./mm.

In üblicher Weise wurde — bei längeren Expositionszeiten vor und nach Exposition des kontinuierlichen Spektrums — durch Verschieben einer Spaltblende ein Vergleichsspektrum aufgenommen. Als solches diente in der Regel Eisen, das nach dem Atlas von **Buisson** identifiziert und nach den Messungen von **Burns**[2]) angegeben wurde. Für kürzere Wellenlängen benutzten wir den Funken zwischen Kupferelektroden (Wellenlängen nach **Hasbach**)[3]), später die von **Schumacher**[4]) gemessenen Eisenlinien.

## Ergebnisse.

A) Eisen: Das Eisenspektrum ist durch die Arbeiten von F. M. **Walters**, O. **Laporte**, sowie H. **Gieseler** und W. **Grotrian**[5]) in Multipletts geordnet worden, die durch Kombination zweier Triplett- (im folgenden mit großen Buchstaben bezeichnet) und zweier Quintett-Terme (im folgenden mit kleinen Buchstaben gekennzeichnet), teils auch durch Kombination zwischen einem Triplett- und einem Quintett-Term entstehen. Wir fügen daher zu den Wellenlängen der von uns beobachteten Absorptionslinien die **Laporte**sche Termbezeichnung[6]) bei. Im nahen

---

1) Vgl. E. v. **Angerer**, Techn. Kunstgriffe. Braunschweig 1924.

2) K. **Burns**, Ztschr. f. wiss. Photogr. 12. S. 207. 1913.

3) K. **Hasbach**, Ztschr. f. wiss. Photogr. 13. S. 399. 1914.

4) H. **Schumacher**, Ztschr. f. wiss. Photogr. 19. S. 149. 1920.

5) F. M. **Walters**, Journ. Wash. Acad. 13. S. 243. 1924; H. **Gieseler** u. W. **Grotrian**, Ztschr. f. Phys. 22. S. 245. 1924; O. **Laporte**, Ztschr. f. Phys 24. S. 135. 1924.

6) Die durch verschiedene azimutale Quantenzahlen unterschiedenen Termtypen sind in der üblichen Weise mit $s$, $p$, $d$, $f$ und $g$ bezeichnet;

Ultraviolett, wo unsere Optik für die feinen Absorptionslinien unzureichend war, erhielten wir nur die stärksten Linien der einzelnen Multipletts, so aus

| | | | |
|---|---|---|---|
| *M* 1: | 3440,61 | Å.-E. | $d_4^1 - p_3^1$ |
| *M* 3: | 3859,91 | „ | $d_4^1 - \overline{d_4^1}$ |
| *M* 6: | 3748,26 | „ | $d_1^1 - f_2^1$ |
| | 3745,56 | „ | $d_2^1 - f_3^1$ |
| | 3719,94 | „ | $d_4^1 - f_5^1$ |

Günstiger lagen bereits die Verhältnisse bei *M* 2, 4 und 7, von deren Linien wir einen großen Teil in Absorption fanden, so aus

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *M* 2: | 2750,15 | Å.-E. | $d_3^1 - p_3^2$ | geschätzte | Intens.[1] | 3 |
| | 2742,41 | „ | $d_2^1 - p_2^2$ | „ | „ | 2 |
| | 2723,58 | „ | $d_2^1 - p_1^2$ | „ | „ | 1 |
| | 2720,91 | „ | $d_3^1 - p_2^2$ | „ | „ | 2 |
| | 2719,04 | „ | $d_4^1 - p_3^2$ | „ | „ | 3 |
| Aus *M* 4 | 3047,61 | „ | $d_2^1 - \overline{d_3^2}$ | „ | „ | 1 |
| | 3037,89 | „ | $d_1^1 - \overline{d_2^2}$ | „ | „ | 1 |
| | 3021,08 | nicht | $d_3^1 - \overline{d_3^2}$ | | | |
| | 20,64 | ge- | $d_4^1 - \overline{d_4^2}$ | „ | „ | 6 |
| | 20,50 | trennt | $d_2^1 - \overline{d_2^2}$ | | | |
| | 3000,95 | Å.-E. | $d_2^1 - \overline{d_1^2}$ | „ | „ | 2 |
| | 2994,43 | „ | $d_3^1 - \overline{d_2^2}$ | „ | „ | 2 |
| | 2983,57 | „ | $d_4^1 - \overline{d_3^2}$ | „ | „ | 3 |
| Aus *M* 7: | 2978,14 | „ | $d_2^1 - f_3^2$ | „ | „ | 3 |
| | 24 | „ | $d_3^1 - f_4^2$ | | | |
| | 2970,11 | „ | $d_1^1 - f_2^2$ | „ | „ | 1 |
| | 2966,90 | „ | $d_4^1 - f_5^2$ | „ | „ | 3 |
| | 2953,94 | „ | $d_2^1 - f_2^2$ | „ | „ | 1 |
| | 2947,88 | „ | $d_3^1 - f_3^2$ | „ | „ | 2 |
| | 2936,90 | „ | $d_4^1 - f_4^2$ | „ | „ | 2 |

---

die verschiedenen Teilniveaus desselben Terms sind dadurch unterschieden, daß die zugehörigen inneren Quantenzahlen als untere Indizes angehängt sind, während die oberen Indizes eine vorläufige Bezifferung der Terme gleichen Typs bedeuten. Die mit wagrechten Querstrichen bezeichneten Terme entsprechen den sogenannten gestrichenen Termen der Erdalkalien.

[1] Wegen der Zunahme des Auflösungsvermögens des Spektrographen mit abnehmender Wellenlänge hat ein Vergleich der Intensitäten nur innerhalb benachbarter Liniengruppen Sinn, da die Linien des nahen Ultraviolett gegenüber denen im fernen Ultraviolett viel zu schwach erscheinen.

Von dem Interkombinationsmultiplett *M* 23, dessen Linie an sich schon schwach sind, war dagegen nur die stärkste Linie

$$2981{,}45 \text{ Å.-E.} \quad d_3^1 - P_3^1$$

zu erkennen.

Die Multipletts 5 und 8, die bereits in ein für unseren Spektrographen günstiges Gebiet fallen, erhielten wir vollständig:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *M* 5: | 2549,62 | Å.-E. | $d_3^1 - \overline{d_4^3}$ | geschätzte | Intens. | 2 |
| | 2545,98 | „ | $d_2^1 - \overline{d_3^3}$ | „ | „ | 3 |
| | 2540,98 | „ | $d_1^1 - \overline{d_2^3}$ | „ | „ | 2 |
| | 2535,61 | „ | $d_0^1 - \overline{d_1^3}$ | „ | „ | 1 |
| | 2529,83 | „ | $d_1^1 - \overline{d_1^3}$ | „ | „ | 0 |
| | 2529,14 | „ | $d_2^1 - \overline{d_2^3}$ | „ | „ | 2 |
| | 2527,44 | „ | $d_3^1 - \overline{d_3^3}$ | „ | „ | 3 |
| | 2524,29 | „ | $d_1^1 - \overline{d_0^3}$ | „ | „ | 1 |
| | 2522,86 | „ | $d_4^1 - \overline{d_4^3}$ | „ | „ | 6 |
| | 2518,11 | „ | $d_2^1 - \overline{d_1^3}$ | „ | „ | 2 |
| | 2510,84 | „ | $d_3^1 - \overline{d_2^3}$ | „ | „ | 2 |
| | 2501,14 | „ | $d_4^1 - \overline{d_3^3}$ | „ | „ | 3 |
| *M* 8: | 2491,16 | Å.-E. | $d_1^1 - f_2^3$ | geschätzte | Intens. | 4 |
| | 2490,66 | „ | $d_2^1 - f_3^3$ | „ | „ | 4 |
| | 2489,76 | „ | $d_0^1 - f_1^3$ | „ | „ | 2 |
| | 2488,15 | „ | $d_3^1 - f_4^3$ | „ | „ | 6 |
| | 2484,19 | „ | $d_1^1 - f_1^3$ | „ | „ | 2 |
| | 2483,28 | „ | $d_4^1 - f_5^3$ | „ | „ | 8 |
| | 2479,78 | „ | $d_2^1 - f_2^3$ | „ | „ | 1 |
| | 2472,91} | „ | $d_3^1 - f_3^3$ | „ | „ | 2 |
| | 87} | „ | $d_2^1 - f_1^3$ | „ | „ | |
| | 2462,65 | „ | $d_4^1 - f_4^3$ | „ | „ | 1 |
| | 2462,19 | „ | $d_3^1 - f_2^3$ | „ | „ | 2 |
| | 2447,71 | „ | $d_4^1 - f_3^3$ | „ | „ | 0 |

Weiterhin fanden wir bei 2300 Å.-E. eine Gruppe schwacher Absorptionslinien, die mit einem neuen von **Walters** entdeckten Multiplett nahezu übereinstimmt. Den von uns gemessenen Wellenlängen sind die von **Schuhmacher** (a. a. O.) mit besserer Optik ermittelten gegenübergestellt (in Int. Å.-E.):

| $\lambda_{\text{gemessen}}$ | Int. | Schuhmacher | $\lambda_{\text{gemessen}}$ | Int. | Schuhmacher |
|---|---|---|---|---|---|
| 2320,37 | 1 | 2320,33 | 2297,66 | 1 | 2297,78 |
| 2313,12 | 2 | 2313,07 | 2291,06 | 0 | 2291,14 |
| 2309,00 | 4 | 2308,99 | 2290,48 | 0 | 2290,54 |
| 2299,11 | 1 | 2299,22 | 2284,00 | 1 | 2284,06 |
| 2298,08 | 1 | 2298,18 | 2280,12 | 2 | 2280,20 |

Eine letzte von uns gefundene Gruppe von sehr schwachen Absorptionslinien ist bisher noch nicht gedeutet. Die Wellenlängen sind, verglichen mit den Schuhmacherschen Messungen:

| $\lambda_{\text{gemessen}}$ | Int. | Schuhmacher | $\lambda_{\text{gemessen}}$ | Int. | Schuhmacher |
|---|---|---|---|---|---|
| 2221,86 | 1 | 2221,80 | 2187,10 | 0 | 2187,11 |
| 2220,45 | 1 | 2220,36 | 2186,48 | 0 | 2186,48 |
| 2219,86 | 1 | 2219,84 | 2181,67 | 1 | 2181,68 |
| 2218,67 | 1 | 2218,59 | 2178,86 | 2 | 2187,88 |
| 2199,67 | 1 | 2199,65 | 2178,00 | 2 | 2178,02 |
| 2199,58 | 0 | 2199,56 | 2169,87 1) | 4 | 2169,88 |
| 2192,18 | 1 | 2192,28 | 2166,71 | 2 | 2166,70 |
| 2191,68 | 1 | 2191,78 | 2164,55 | 1 | 2164,49 |

Die Realität einiger dieser Linien, insbesondere derer, deren Intensität mit 0 angegeben ist, steht nicht außer jedem Zweifel.

Da sämtliche eingeordneten Absorptionslinien von einem der $d^1$-Niveaus ausgehen, muß man als erwiesen ansehen, daß, falls nicht der oben umschriebene unwahrscheinliche Sonderfall vorliegt, der $d^1$-Term zum Grundzustand des Eisenatoms gehört. Dieses wichtige Resultat hatte auch Grotrian a. a. O. seinen Absorptionsbeobachtungen entnommen. Auch Laporte folgerte aus seinem Termschema dasselbe. Die Bedeutung dieser Tatsache, daß das letzte Elektron beim Eisen in einer azimutal 3-quantigen Bahn gebunden ist, was bisher noch bei keinem Element beobachtet wurde, ist von Laporte a. a. O., sowie von R. Ladenburg2) gewürdigt worden. Unter anderem folgt daraus die Magnetonenzahl des Eisenatoms zu 6.

Daß sämtliche Teilniveaus des $d^1$-Terms als Ausgangsniveaus unserer Absorptionslinien vertreten sind, ist bei dem geringen Energieunterschied zwischen diesen (der größte Unterschied beträgt 0,12 V.-E.) und bei der Versuchstemperatur von rund 2000° nicht verwunderlich. Auf der Aufnahme mit der höchsten Temperatur finden sich sogar einige Linien angedeutet, die von dem nächsthöheren Term $\overline{f^1}$ ausgehen, nämlich

3767,19 $\overline{f_1^1} - f_1^2$ 3749,49 $\overline{f_4^1} - f_4^2$
3763,79 $\overline{f_2^1} - f_2^2$ 3734,87 $\overline{f_5^1} - f_5^2$

Da nach Laporte die Energiedifferenz des $d^1$- und des

---

1) Vielleicht Pb 2170,00?

2) R. Ladenburg, Die Naturwissenschaften 12. S. 248. 1924.

$\overline{f}^1$-Terms nur 0,9 V.-E. beträgt, ist das Auftreten dieser Linien nach dem **Boltzmann**schen Prinzip durchaus zu erwarten.

B. Kobalt und Nickel: In den Spektren von Kobalt und Nickel kennt man bis jetzt keine Gesetzmäßigkeiten. Es dürften daher die von uns mitgeteilten Absorptionslinien einen Fingerzeig geben. Außer den von uns gemessenen Wellenlängen (I. Å.-E.) geben wir die von **Exner** und **Haschek** ermittelten, genaueren Werte an. **Exner** und **Haschek** beziehen ihre Wellenlängen auf das Rowlandsystem.[1])

**Kobalt:**

| gemessen | Int. | Exner u. Haschek | gemessen | Int. | Exner u. Haschek |
|---|---|---|---|---|---|
| 3530,9 | 0 | 3529,96 | 2412,85 | 2 | 2412,97 |
| 3527,1 | 1 | 3526,97 | 2411,62 | 5 | 2411,73 |
| 3510,7 | 1 | 3510,59 | 2407,20 | 8 | 2407,35 |
| 3502,5 | 1 | 3502,45 | 2402,16 | 1 | 2402,20 |
| 3474,1 | 0 | 3474,17 | 2392,05 | 1 | 2392,07 |
| 3466,0 [2]) | 1 | 3465,96 | 2384,90 | 2 | 2384,97 |
| 3454,4 | 1 | 3453,66 | 2380,30 | 0 | 2380,60 |
| 3444,1 [3]) | 1 | 3443,79 | 2365,04 | 1 | 2365,12 |
| 3412,6 | 2 | 3412,79 | 2355,35 | 0 | 2354,58 |
| | | 12,50 | 2353,42 | 1 | 2353,51 |
| 3405,6 | 0 | 3405,27 | 2346,03 | 0 | 2346,26 |
| 3044,15 | 2 | 3044,11 | | | 45,65 |
| | | | 2345,05 | 0 | 2344,37 |
| 2544,12 | 1 | 2544,34 | 2335,88 | 1 | 2336,06 |
| 2535,77 | 3 | 2536,02 | | | |
| 2528,88 | 6 | 2529,06 | | | 2323,26 |
| 2521,53 | 8 | 2521,49 | 2322,95 | 1 | 22,80 |
| 2439,10 | 3 | 2439,11 | 2311,75 | 1 | 2311,73 |
| 2436,80 | 3 | 2436,85 | 2295,30 | 2 | 2295,37 |
| | | 36,51 | 2293,05 | 1 | 2292,80 |
| 2432,19 | 4 | 2432,28 | 2288,10 | 1 | 2287,98 |
| 2424,99 | 6 | 2425,06 | 2286,25 | 1 | 2286,25 |
| 2415,30 | 4 | 2415,40 | 2276,75 | 2 | 2276,65 |
| 2414,40 | 4 | 2414,55 | 2275,90 | 0 | 2275,51 |
| | | | 2274,70 | 3 | 2274,61 |
| | | **Nickel:** | | | |
| 3524,6 | 1 | 3524,68 | 2347,55 | 2 | 2347,61 |
| 3515,2 | 1 | 3515,21 | 2345,55 | 2 | 2345,60 |
| 3492,8 | 2 | 3493,11 | 2337,50 | 0 | 2337,60/20 |
| 3461,7 | 2 | 3461,80 | 2325,85 | 1 | 2325,90 |
| 3458,7 | 1 | 3458,60 | 2320,00 | 6 | 2320,19 |
| 3445,7 | 2 | 3446,40 | 2317,10 | 1 | 2317,22 |
| 3433,1 | 1 | 3433,74 | 2313,85 | 2 | 2313,72 |
| 3415,3 | 1 | 3414,91 | 2312,20 | 1 | 2312,43 |
| 3369,1 | 0 | 3369,71 | 2311,10 | 4 | 2311,09 |

---

1) Die neuen Präzisionsmessungen von **F. Dhein** (Ztschr. f. wiss. Phot. 19. S. 289. 1920) über Kobalt reichen nur bis 2590,6 Å.-E.

2) Vielleicht Fe 3465,86?

3) Vielleicht Fe 3443,88?

## Anhang.

Weitere Versuche, die Absorptionslinien des *Jodatomes* aufzufinden, hatten ein negatives Ergebnis: Wir verwendeten dazu ein mit ebenen Platten verschlossenes Rohr aus Quarzglas (18 ccm Inhalt), in welches 6 mg festes Jod eingefüllt wurden. Das Rohr wurde bis auf einige Tausendstel mm Hg evakuiert, abgeschmolzen, und kam dann in einen Platinwiderstandsofen von **Heraeus**. (Für die Überlassung des Ofens sind wir Hrn. Prof. **Knoblauch** zu Dank verpflichtet.) Im übrigen benutzten wir zunächst die eingangs beschriebene Versuchsanordnung (Wasserfunken und Quarzspektrograph), dann einen großen Spektrographen mit drei Flintglasprismen und als Lichtquelle eine Nernstlampe.

Wir erhitzten den Joddampf bis 1050°. Die violette Färbung wurde infolge der beginnenden Dissoziation über 800° erheblich blasser. Dieser Farbenwechsel rührte von der Schwächung des vom Molekül stammenden Bandenspektrums her, insbesondere der bei uns nicht aufgelösten Bande zwischen 5100 und 4800 Å.-E.

Absorptionslinien fanden wir nicht. Es kann also behauptet werden, daß atomares Jod in dem Spektralbereich von 6700—2300 Å.-E. durchsichtig ist.

**München**, Physikalisches Institut d. Techn. Hochschule,
im April 1924.

(Eingegangen 28. April 1924.)

# 6. *Bemerkungen zu einer Arbeit von W. Heraeus über die Abhängigkeit der thermoelektrischen Kraft des Eisens von seiner Struktur;*

### *von G. Borelius.*

Die folgenden Bemerkungen zu der neulichst in diesen Annalen erschienenen Arbeit von W. Heraeus[1]) betreffen nur die Teile derselben, die eine Prüfung und Kritik der früheren Arbeiten von Gunneson und mir[2])[3]) enthalten. Ich bin der Überzeugung, daß Heraeus betreffend dieser Sache besonders durch eine unglückliche Einseitigkeit bei der Auswahl seines Versuchsmateriales, zu falsche Schlüsse geführt worden ist.

Gunneson und ich hatten bei Zimmertemperatur die Thermokräfte von Eisenproben gemessen, die vorher auf verschiedene Temperaturen erhitzt und davon schnell abgekühlt waren. Die graphische Darstellung dieser Thermokräfte gegen die Erhitzungstemperaturen gab Kurven, die eine Reihe von Unstetigkeiten oder Hin- und Herschwingungen aufwiesen, aus denen die Existenz einer Periode von etwa Hundert Grad in den Eigenschaften des Materials geschlossen wurde. Die Amplituden der Kurven zeigten sich aber von dem Gehalt an nichtmetallischen Fremdstoffen abhängig. Sie waren bei einem vakuumgeschmolzenen Eisen mit 0,5$^0/_0$ Si nur etwa 0,02 Mikrovolt pro Grad, während sie in Elektrolyteisen, das in Leuchtgas erhitzt worden war, etwa 1 Mikrovolt pro Grad betrugen.

Eine Drahtprobe aus reinem vakuumgeschmolzenen Elektrolyteisen zeigte überraschenderweise recht bedeutende Amplituden von etwa 0,1 Mikrovolt pro Grad, was auf eine trotz der Vakuumschmelzung unvollständige Entgasung zurückgeführt wurde. Dieser Draht zeigte sich auch als thermoelektrisch

---

1) W. Heraeus, Ann. d. Phys. 73. S. 554. 1923. (Auszug aus einer im Druck nicht erschienenen Frankfurter Dissertation.)

2) G. Borelius u. F. Gunneson, Ann. d. Phys. 67. S. 227. 1922.

3) G. Borelius, Ann. d. Phys. 67. S. 236. 1922.

recht inhomogen und die Thermokraft-Temperaturkurve gab vielleicht deshalb die Periodizität nur verhältnismäßig schlecht wieder. Aus diesem Grund wurden die Messungen an diesem Materiale nur bis zu 500° fortgesetzt.

Heraeus hat nun bei seinem Versuche, meine Resultate zu reproduzieren, ein im Besitz der Firma Heraeus befindliches Stück derselben Lieferung von vakuumgeschmolzenen Elektrolyteisen untersucht, von der ich meine Proben genommen hatte. Da er hierbei Amplituden von nur etwa 0,04 Mikrovolt pro Grad erhalten hat, was ungefähr seine Messungsfehler entsprach, schließt er, daß auch meine Amplituden von 0,1 Mikrovolt pro Grad von Messungsfehler herrühren sollen. Bei dieser Schlußfolgerung hat Heraeus aber erstens übersehen, daß verschiedene Teile der Lieferung, wenn sie auch sicher mit aller Sorgfalt hergestellt worden ist, sich doch in Bezug auf kleine Gasreste verschieden verhalten können. Die Lieferung war ja auch, wie ich schon bemerkt habe, thermoelektrisch nicht ganz homogen. Weiter hatte ich den Draht recht bald nach der Herstellung untersucht, Heraeus erst ein oder zwei Jahre später. Daß das Verhalten von Gasen in Eisen sich mit der Zeit verändern kann, ist eine Erfahrung, die ich oft gemacht habe.

Um die Annahme, daß ich bei der Messung an dem vakuumgeschmolzenen Elektrolyteisen, Versuchsfehler von der Größe 0,1 erhalten haben sollte, zu begründen, schreibt mir nun Heraeus die gröbsten Vernachlässigungen bei der Thermokraftmessung zu. Dies ist auch deshalb unnötig, weil ja dadurch gar nicht erklärt wird, warum die Amplituden der Kurven für verschiedene Materialen in weiten Grenzen (zwischen 0,02 und 1) variieren. In Übereinstimmung mit unseren Angaben gibt die untere Grenze der Amplituden eine obere Grenze der Versuchsfehler von etwa 0,02 an. In Wirklichkeit dürfte also unsere Fehler bedeutend kleiner als die von Heraeus sein, was auch bei einer Vergleich der Versuchsanordnungen wahrscheinlich wird. Die Anordnung von Heraeus ist zwar in Prinzip der unsrigen nachgebildet. Soweit aus der Beschreibung in diesen Annalen geschlossen werden kann, ist doch die Ausführung so stark vereinfacht worden, daß der Schutz gegen gewisse Fehlerquellen wesentlich geschwächt sein dürfte. Um diese Aussage zu begründen und andererseits die

Kritik von **Heraeus** zurückzuweisen, möchte ich folgendes hervorheben. Die Einwirkung einer mechanischen Beanspruchung auf die Thermokraft ist uns gar keine Neuigkeit. Wenn aber, wie bei uns, die Enden des untersuchten Drahtstückes auf zwei Tischchen in derselben Höhe aufgelegt und an diese festgemacht werden, können unserer Erfahrungen nach erhebliche Störungen dieser Art leicht vermieden werden. — Die Oxydschichten wurden gerade so weit durch vorsichtiges Abfeilen entfernt, wie die Enden der Drähte in den Kupferkontakten hineingesetzt werden sollten. — „Kontaktkräfte,“ die auch ohne Temperaturdifferenzen bestehen sollen, können bei einem metallisch geschlossenen Kreise überhaupt nicht auftreten. Dagegen sind ja die Thermokräfte im äußeren Galvanometerkreise nie ganz zu vermeiden. Wir suchten diese Thermokräfte durch die möglichst effektive Umschaltung zu beseitigen. So weit ausgelesen werden kann, ist dies von **Heraeus** versäumt worden. — Die Temperatur des einen Endes unsrer Drähte wurde durch die Kühlung des Apparatgefäßes mit Wasser konstant gehalten. Das durch elektrische Heizung hergestellte Temperaturgefälle wurde mit einem Vergleichselement thermoelektrisch gemessen. Soweit ich sehen kann, muß die Kritik gegen unsere Temperaturmessung auf irgendeinen Mißverständnis beruhen.

**Heraeus** hat dann weiter mit einer von der unsrigen ganz abweichenden Anordnung ein anderes ebenfalls vakuumgeschmolzenes Elektrolyteisen untersucht, und fand dabei Amplituden von nur etwa 0,02 Mikrovolt pro Grad. Dies zeigt nun, daß die thermoelektrische Einwirkung der Gasreste in reinem vakuumgeschmolzenem Eisen ebensoweit heruntergedrückt werden kann wie in dem von mir untersuchten vakuumgeschmolzenen Si-legierten. Alle Schlüsse auf vermeintliche Fehlerquellen bei unseren Messungen sind aber unbegründet.

Als Resultat meiner Gegenkritik möchte ich also hervorheben, daß die Untersuchung von **Heraeus** zu der Frage nach dem Ursprung der von **Gunneson** und mir angegebenen Umwandlungserscheinungen keinen wesentlichen Beitrag gibt, weil diese Erscheinungen erst bei der Gegenwart von geeigneten Fremdstoffen hervortreten und **Heraeus** nur reinstes Eisen untersucht hat.

An dieser Stelle möchte ich auch dagegen protestieren, daß **Heraeus** uns der Hypothese einer Reihe *polymorpher* Umwandlungen zuschreibt. Daß wir mit dem Wort Umwandlung etwas ganz anderes gemeint haben dürfte jedem aufmerksamen Leser unserer Schriften klar werden.[1])

Weiter möchte ich hervorheben, daß die Schwankungen in den Kurven von **Gunneson** und mir wenigstens im Allgemeinen nicht den Charakter von zufälligen Abweichungen haben. Die Existenz einer Reihe von Umwandlungserscheinungen ist auch für das Temperaturgebiet bis zu 300° von **Thompson**, **Whitehead** und **Goffey**[2])[3]) besonders durch Widerstandsmessungen bestätigt worden. Sie finden zwar eine Periode von etwa 50° statt unserer von 100°. Ihre Unstetigkeitspunkte können aber abwechselnd als Beginn und Ende der von uns angenommenen Umwandlungsgebiete gedeutet werden, wodurch die Übereinstimmung sehr gut wird. **Gunneson** und ich haben auch im letzten Jahre unsere Untersuchungen fortgesetzt und teils bei der Gasabgabe[4]), teils bei dem Widerstand von gashaltigem Eisen die periodischen Erscheinungen wiedergefunden.

Stockholm, im Mai 1924.

---

[1]) Vgl. auch G. **Borelius**, Ann. d. Phys. 68. S. 67. 1922.

[2]) F. C. **Thompson** u. E. **Whitehead**, Proc. Roy. Soc. 102. S. 587. 1923.

[3]) F. C **Thompson** u. A. **Goffey**, Journ. Iam. and Steel Inst. 57. S. 465. 1923.

[4]) G. **Borelius** u. F. **Gunneson**, Nature. 19. Jan. 1924.

(Eingegangen 20. Mai 1924.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

**Fig. 11a.**

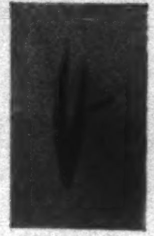


**Fig. 11b.**

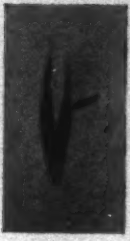


**Fig. 11c.**

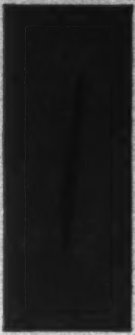


**Fig. 13.**

**Fig. 14.**

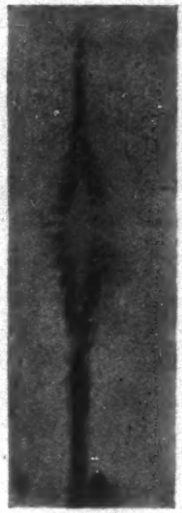


**Fig. 15a.**

**Fig. 15b.**

**Fig. 15c.**

**Fig. 16a.**

**Fig. 16b.**

W. Gerlach u. O. Stern.